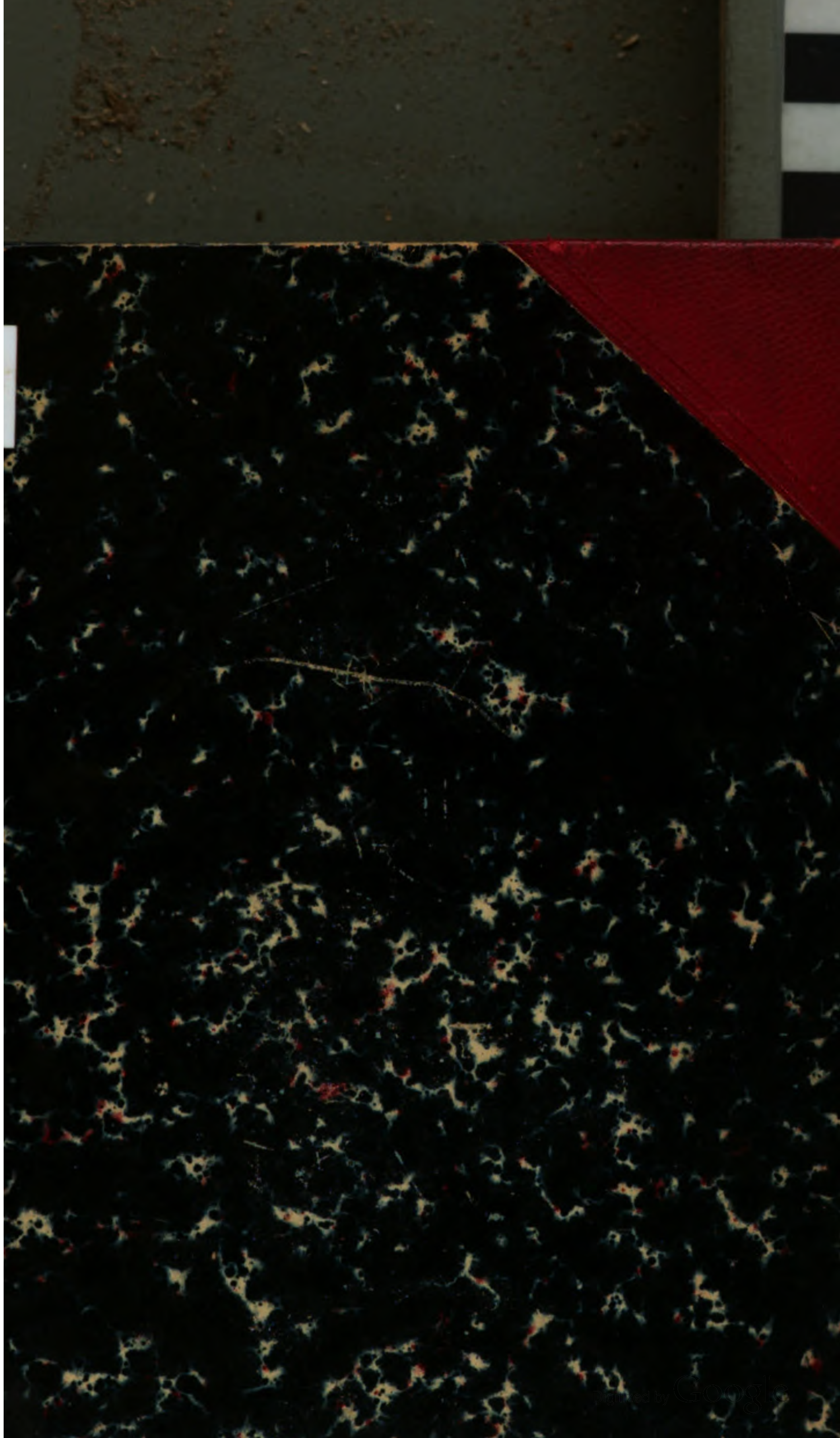
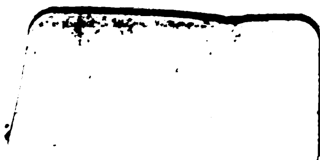



SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV · ANG ·
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS



Feb 4. 07

Wait for System complete

1904

2

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1904

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1906

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1904

Zweiter Teil

Organische Chemie

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1906

Inhaltsverzeichnis des zweiten Teiles.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Seite

Chemie der Kohlenstoffverbindungen; Neuerungen im Spreng- und Zündmittelwesen; Wiedererlangung und Wiederherstellung der bei der Feuersbrunst der Nationalbibliothek in Turin beschädigten Codices; Nomenklatur-Studie 801

Über den Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbindungen; grundlegende Anschauungen in der Chemie des Kohlenstoffelements; pyrogene Reaktionen und Dissoziationsvorgänge . . 802

Zur Kohlenstoffdoppelbindung: Addition von Brom; Addition von Alkalibisulfit und von schwefliger Säure an ungesättigte Verbindungen . 803

Einwirkung von Cyankalium auf Alkalisulfitadditionsprodukte ungesättigter Verbindungen 804

Addition von Blausäure an ungesättigte Verbindungen; die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs; Additionsverbindungen der Halogenwasserstoffsäuren mit organischen Substanzen und die höheren Valenzen des Sauerstoffs; asymmetrischer Sauerstoff 805

Verbindungen von Aluminiumchlorid mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen; über Isomerisation 806

Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen; Materialien der Stereochemie 807

Zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen speziell der ungesättigten Systeme; Schmelzpunkte von festem Chloroform, Toluol und Äther; Apparat für Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender Substanzen; Siedepunkte homologer Verbindungen 808

Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen; Verbrennungswärme der schwefelhaltigen organischen Verbindungen und über die Halogenverbindungen; Geruch organischer Verbindungen . . 809

Verfahren zum Entfärben und Klären organischer Flüssigkeiten; Chlorieren mit Sulfurylchlorid; elektrolytische Oxydation organischer Substanzen; Acylierung in Gegenwart von Pyridin: I. Benzoylierung in Gegenwart von Pyridin; II. Anwendung des Pyridins zur Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Amidoderivate 810

Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen mit Chloroform 811

Organische Analyse.

Historische Entwickelung der organischen Elementaranalyse und eine neue Modifikation derselben 811

Elektrische Elementaranalyse; rasche Elementaranalyse gewisser organischer Verbindungen; Absorptionsapparat für Verbrennungsanalysen; Natriumperoxyd in der qualitativen organischen Analyse; ein einfacher Ersatz der Lassaigneschen Stickstoffprobe 812

Seite

„Natriumsuperoxyd-Baryt"-Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer, hauptsächlich schwer verbrennlicher und explosiver Verbindungen; Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd 813
Verwendung von Natriumsuperoxyd zur Analyse organischer Verbindungen; Methode zum Nachweis von Stickstoff in organischen Substanzen 814
Dumassche Stickstoffbestimmung; Stickstoffbestimmung in Futtermitteln, in physiologischen Produkten und in organischen Verbindungen; Kjeldahlapparat; Einfluß der Alkalinität des Glases auf die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen; neue Methode zur Halogenbestimmung in organischen Körpern: Chlor und Brom 815
Die „Jodzahl" ungesättigter organischer Verbindungen 816
Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Substanzen; Schwefelverluste beim Verkohlen und Veraschen pflanzlicher Substanzen und die genaue Schwefelbestimmung in organischen Körpern . . 817
Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen; Bestimmung von Phosphor und Arsen in organischen Verbindungen; Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen; Methoxylbestimmung; Zerstörung der organischen Substanzen bei toxikologischen Analysen 818
Anwendung von Bimsstein zur Beschleunigung der Veraschung organischer Stoffe; Aschenanalyse; ultramikroskopische Untersuchung von Lösungen der Albuminsubstanzen und Kohlehydrate und eine neue optische Methode der Eiweißbestimmung bei Albuminurie; Verbrennungsprodukte und Verbrennungswärme einiger rauchloser Pulver; Analyse der Zündmischung 819

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen und Methylsulfat; Berechnung der Verbrennungsanalysen von Gasen; Bestimmung von Benzoldampf im Leuchtgas; langsame Verbrennung des Äthans 820
Einwirkung von Ozon auf Äthan; Petroläther oder Benzin; Benzinbrände 821
Selbstentzündung von Benzin im pharmazeutischen Laboratorium; Petroleumindustrie mit Rücksicht auf Unterscheidung des rohen Erdöls von seinen Destillaten und Rückständen 822
Kontinuierliche Destillation in der Erdölindustrie 823
Pfälzer Rohpetroleum; Entstehung der Naphta; Untersuchung der Naphta und der Gase der Berekeisschen Naphtaquellen 824
Argentinisches Petroleum; optische Untersuchung des Petroleums und seiner Destillationsprodukte 825
Fraktionierte Trennung der Petroleum-Kohlenwasserstoffe in der Kälte; über die Mittel, Naphta von ihren Destillaten und Naphtaresiduen zu unterscheiden; der Charitschkoffsche Vorschlag der fraktionierten Trennung von Petroleumkohlenwasserstoffen auf kaltem Wege 826
Die cyklischen Polymethylene des Erdöls, die neutralen Schwefelsäureester im Petroleum des Handels; analytische Mitteilungen aus der Erdölpraxis; Untersuchung des Handelspetroleums, die sogenannte Natronprobe 827
Gewinnung von Nitroprodukten aus Petroleum; Umwandlung der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in Alkohole und Fettsäuren durch Verseifung von Walrat; Einwirkung von Formalin auf Naphta und ihre Fraktionen 828
Prüfung von Mineralschmierölen; Geruchlosmachen von Teer- und Mineralölen; über Westrumit; refraktometrische Bestimmungen von Paraffin 829

Seite

Mischungen von Paraffin mit hochschmelzenden Stoffen; Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraffin 830
Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte 831
Asphaltanalyse; die Reihenfolge der Addition der Halogenwasserstoffsäuren an die Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer und wässeriger Lösung 832
Verbrennung des Äthylens; Einwirkung von Chlor auf Isobutylen 833, 834
Produkte der Einwirkung von Chlor auf Isobutylen und Umwandlungsprodukte 835
Einwirkung von Brom auf Isobutylen 836
Reihenfolge der Anlagerung von Chlorjod an Isobutylen 837
Reinigung des Acetylengases; Natriumderivate des Acetylens; Darstellung des Acetylensilbers; Doppelacetylide 838
Einwirkung von Acetylen auf Mercurichloridlösung, Trichlormercuriacetaldehyd; 1,3-Pentadien 839
Reaktion der Addition von unterchloriger Säure an Allenkohlenwasserstoffe; Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Diallyl 840
2,6-Dimethylheptadiën-2,5-diozonid 841, 842

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Fluormethyl; neue Bildungsweise für die Alkylhaloide; Darstellung von Kohlenstoffchloriden 843
Elektrolytische Darstellung von Chloroform aus Aceton; Einfluß von feuchtem Alkohol und von Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms; Gefäß zur Aufbewahrung von Chloroform; thermischer Zerfall der beiden Dichloräthane; Darstellung von Acetylentetrachlorid 844
Elektrolytische Darstellung von Bromoform; 1,5-Dibrompentan; elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Aceton; Gehaltsbestimmung von Jodoform und Jodoformbestimmung in Verbandstoffen; Zersetzung des Acetylenjodids unter dem Einfluß des Jodions 845
Das angebliche Monojodacetylen; Darstellung und Spaltung des Dijodacetylens 846

Nitroso- und Nitroderivate.

Konstitution der Pernitrosoverbindungen 846
Hydroxamsäuren; volumetrische Bestimmung von Knallquecksilber; Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosobromid . 847
Tetramethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2,3-dimethylbutan) 848
Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Haloidverbindungen 849

Alkohole.

Darstellung primärer Alkohole mittels der entsprechenden Säuren . . 849
Darstellung primärer Alkohole mit Hilfe der entsprechenden Amide; Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden . . 850
Umwandlung der Amide in die entsprechenden primären Alkohole . . 851
Neue Synthese tertiärer Alkohole mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen 852
Reinigung und Charakterisierung der Alkohole; Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole der Fettreihe . . . 853
Kritische Lösungstemperatur, Darstellung reiner anhydrischer Alkohole, Änderung der kritischen Lösungstemperatur in der homologen Reihe der normalen Alkohole; katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken; Erhöhung der Explosionsfähigkeit von Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol als Treibmittel für Explosionsmotoren; Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige einwertige Alkohole 854
Alkoholate; Bestimmung von Methylalkohol bei Gegenwart von Äthylalkohol 855

Seite

Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodidverfahren, insbesondere in den Produkten der Holzdestillation; Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd 856
Hydrate des Methylalkohols und des Acetons; Oxydation von Methyl- und Äthylalkohol bei ihren Siedepunkten; eine Legende zur Geschichte der Synthese des Alkohols; Darstellung von Alkohol aus Acetylen; Fäkalspiritus; Bestimmung des Alkohols nach der Nicklouxschen Methode in sehr verdünnten Lösungen 857
Alkoholometrische Tabellen für jedes ganze Gewichtsprozent und für jeden Grad des Wasserstoffthermometers von 15 bis 22°; Umwandlung von Isopropylalkohol in Isopropyläther durch Schwefelsäure; Trichlorisopropylalkohol, $CCl_3.CH(OH).CH_3$; das 1,1,1-Trichlorisopropanol 858
Synthetischer Isoamylalkohol und käuflicher Amylalkohol 859
Ursprung der Fuselöle; Zusammensetzung des Fuselöles, das aus Eicheln bei der alkoholischen Gärung erhalten wird; Entstehung der im Fuselöl vorhandenen höheren Fettsäuren und Alkohole; Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl 860
Bildung von Dimethylisopropylcarbinol bei der Hydrierung des Acetons; Allylmethylisobutylcarbinol 861
Totalsynthese des Rhodinols, des charakteristischen Alkohols des Rosenöles 862
Gewinnung eines Terpenalkohols, $C_{10}H_{18}O$, aus Petitgrainöl; Darstellung von α-substituierten Geraniolen; Dissoziationsvorgänge in der Glycol-Glycerinreihe 863, 864
Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf β-Oxyaldehyde und auf Ketonalkohole 865
Synthesen in der Pentamethylenreihe: Diamylin des Pentandiols, Dibrompentan-1,5 und Dijodpentan-1,5; Synthese des Pentamethylenglycols, des Pimelinsäurenitrils und der Pimelinsäure 866
Einwirkung der Schwefelsäure auf einige Glycerine, welche durch Oxydation der ungesättigten tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}.OH$ mit einem „Allyl-Radikal" erhalten werden; Analyse von Glycerin 867
Vergleichende Glycerinbestimmungen nach dem Kalkverfahren und der Jodidmethode; Bestimmung des Glyceringehaltes in Glycerinlösungen auf Grund des spezifischen Gewichtes; Bestimmung der Feuchtigkeit in Nitroglycerinsprengstoffen; ein neues Anhydrid des Dulcits 868
Ein neuer Zucker der Vogelbeeren; Synthese und chemische Natur des Sorbierits 869

Alkoholische Getränke.

Wein.

Ergebnisse der Weinstatistik für 1902, Bericht der staatlichen Untersuchungsanstalten, welche mit der Ausführung der weinstatistischen Untersuchungen betraut sind, gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte; Ergebnisse der Moststatistik für 1903. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte; Bestimmung von Fluor in Wein und Bier . . . 870
Über die schweflige Säure im Wein 871
Über die aldehydschweflige Säure im Wein; Verminderung des Gehaltes an schwefliger Säure bei Weißweinen 872
Gehalt der Süd- und Süßweine an Kaliumsulfat; Nitratgehalt der Rebenbestandteile; Bestimmung der Phosphorsäure im Wein durch Titrierung des Molybdänniederschlages 873
Versuche zur Bestimmung des Alkoholgehaltes des Weines nach seiner Entflammungstemperatur; Bestimmung des Glycerins im Wein; quantitativer Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen 874
Gegenwart von Lecithin im Wein 875

Seite

Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein; Nachweis der Citronensäure im Wein; neue Bestimmung der Aldehyde in Getränken . . 876
Inversion des Zuckers in gegipsten Weinen; Nachweis von Saccharin und von Abrastol im Wein 877
Über Enzyme in kranken Weinen 878

Branntwein.

Laboratoriumsdestillierapparat zur Erzeugung von hochprozentigem Spiritus aus vergorener Maische; Gewinnung von für die Spiritusfabrikation verwendbaren Maischen aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen; Verbesserung der Maisch- und Gärführung mittels unterschwefligsaurer Salze; Abscheiden der leicht flüchtigen Produkte aus Spiritus oder vergorener Maische; Edelbranntweine . . 878
Gewinnung, Verfälschung und Analyse von Cognacarten nach der im städtischen Laboratorium in Paris gebräuchlichen chemischen Methode; zur Geschichte und Technik der Weindestillation . . . 879
Zusammensetzung des Alkohols aus Weintrestern; Untersuchung des Absinths auf Farbstoffe; Analysen von Spirituosen, die von der eingeborenen Bevölkerung Indiens genossen werden; plasmolytische Methode zur Bestimmung der ätherischen Öle in Spirituosen; Anleitung zur Bestimmung des Gehaltes an Terpentinöl in mit diesem Mittel denaturiertem Branntwein 880
Nachweis von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten 881

Bier.

Würzegewinnung aus Maische, welche aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmaischung beider Bestandteile hergestellt ist; Brauverfahren für in Gries, Mehl und Hülsen zerlegtes Malz; Darstellung von süßem Malzbier; Darstellung dunkeln Bieres mittels enthülsten Farbmalzes; Verfahren zur Behandlung von Bier und anderen aus Malz mittels Gärung dargestellten Getränken nach der Vollendung der ersten Gärung . . 881
Verhalten des Bieres zu Metallen; Bierfiltration; Eiweißtrübung im Bier durch Metalle; Zinntrübung im Biere 882
Kohlensäurebindung, Viskosität und Schaumhaltigkeit; Kohlensäure im Bier; Hilfstabellen zur raschen Berechnung des ursprünglichen Extraktgehaltes der Bierwürze nach der Formel $e = \frac{100\,(E + 2{,}0665\,A)}{100 + 1{,}0665}$ 883

Äther und Ester.

Über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen; Darstellung der Äther mit Hilfe der Magnesiumverbindungen und der halogensubstituierten Methyläther 884
Halogenäther, $RO(CH_2)^n$, ihre Magnesiumverbindungen, $RO(CH_2)^n MgX$, und neue Synthesen in der Reihe des Tetramethylens; eine neue Klasse von Äthern 885
Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs: Verbindungen der Äther mit Salpetersäure; das symmetrische Dichlormethyloxyd 886
Einige Reaktionen der Chlormethylalkyläther 887
Über Oxoctenol 888
Einwirkung von Dimethylsulfat auf Natriumhydrosulfit 889
Reaktionen des Äthylchlorsulfonats 890
Chlorsulfonsäureäthylester 891
Silber- und Bleisalze der Monoalkylphosphorsäuren; die sauren Glycerinphosphate; Phosphorsäureester des Glycerins 892
Glycolphosphorsäureester; Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure auf das Triacetin 893

Seite
Zur Kenntnis des Lecithins; Bestimmung des Lecithins in den Pflanzen 894
Darstellung von Bromlecithin und eines jodhaltigen Präparates aus Lecithin 895

Schwefelverbindungen.

Darstellung von Alkylsulfinsäuren 895
Einwirkung von Ammoniak und Äthylamin auf die Ester der Sulfonsäuren 896
Propantrisulfonsäure 897

Säuren.

Allgemeines.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anhydride, Bildung von organischen Säuren, Peroxyden und Persäuren 898
Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer Carbonsäuren; einige Hydroxamsäuren; Ähnlichkeit zwischen den Eisensalzen organischer Säuren und den Salzen der Nitroverbindungen . . . 899
Elektrolyse geschmolzener organischer Salze; Wirkung einiger organischer Säuren auf die Metalle der Yttrium- und Ceriumgruppe . . 900
Neue Esterifizierungsmethode für organische Säuren 901
Esterifizierung von Carbonsäuren mit Dimethylsulfat 902
Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte Säuren; über innere Oxyvalerolactone 903
Isomere Äthylcrotonsäuren 904
Polymerisierung der Phenylisocrotonsäure 905
Polymerisierung des Phenylbrombutyrolactons unter Bromwasserstoffabspaltung 906, 907

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere Fettsäuren, aus Rohnaphta bzw. deren Fraktionen; Charakterisierung der Fettsäuren 908
Gemischte organisch-anorganische Anhydride; Einwirkung des Chlors auf die wasserfreien Acetate 909
Darstellung von Isoliermassen für elektrische Zwecke; eine neue Reaktion der Ameisensäure; Löslichkeit einiger Salze der niederen Fettsäuren; Darstellung konzentrierter Essigsäure aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd; Polymerisation der orthomeren Flüssigkeiten, insbesondere der Essigsäure 910
Darstellung von Acetylchlorid; Cideressig und Vorschläge zu seiner Prüfung; Nachweis freier Schwefelsäure im Essig; Bestimmung von Essigsäure in essigsaurem Kalk 911
Analyse des käuflichen essigsauren Kalkes; Isonitrosoessigsäureester; Einwirkung von N_2O_3 und N_2O_4 auf die Nitrosoessigester 912
Darstellung der Nitroessigsäureester 913
Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils 914
β-Brombuttersäure; über asymmetrische Synthese 915
Asymmetrische Synthese der aktiven Valeriansäure 916
Brompivalinsäure und ihre Derivate; Synthese der Stearinsäure durch elektrische Entladungen 917

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren; Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf die Säuren mit Äthylenbindung 918
Hydrierung der Ester ungesättigter Säuren 919
Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester 920
Trennung der β-Crotonsäure von der α-Crotonsäure; über die dynamische Isomerie der α- und β-Crotonsäure; das Oxycrotonsäurelacton und die substituierten Crotonsäuren 921

Seite

α-Methyl-$\beta\gamma$-pentensäure 922
Penten- und Hexensäuren 923
Vinyldimethylessigsäure; 2,3-Ölsäure 924
Δ'-Ölsäure; Überführung von Ölsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Schwefelsäure 925
Darstellung von Stearolacton aus Ölsäure, Isoölsäure, Elaïdinsäure, Sulfostearinsäure und Oxystearinsäure; Darstellung nahezu geschmackloser organischer Jodpräparate; Isoerucasäure; Kondensation der Acetylensäureester mit den Alkoholen 926
Oxyalkylierte Äthylensäuren und Kohlenwasserstoffe 927
Kondensation der Acetylensäureester mit den Alkoholen: Synthese der β-Acetalester 928
Spaltung der Acetalester durch Hitze und allgemeine Methode der Synthese β-oxyalkylierter Äthylenester 929
β-Oxyalkyläthylensäuren; Spaltung der Oxyalkyläthylensäuren durch Hitze; Oxyalkyläthylenkohlenwasserstoffe; Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Alkoholen 930
Derivate der racemischen α-Campholytsäure und der racemischen α-Campholensäure; $\alpha\alpha$-Dimethylbutan-$\alpha\beta\delta$-tricarbonsäure, γ-Keto-$\beta\beta$-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure und Synthese des inaktiven α-Campholactons, der inaktiven α-Campholytsäure und der β-Campholytsäure (Isolauronolsäure) 931, 932
Eläomargarinsäure 933

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Hydrierung der Ester von Säuren, welche außerdem die Funktion von Oxyalkylen oder Acetalen haben; Hydrierung der Oxysäure- und Ketonsäureester 933
Elektrolytische Reduktion der Kohlensäure 934
Anilide und Phenetidide der Acetylglycolsäure und der Acetylsalicylsäure; Methode der Spaltung der Gärungsmilchsäure in ihre optisch-aktiven Komponenten 935
Rechts- und Linksmilchsäure verhalten sich in ihren Reaktionen nicht gleichartig; Acetylgärungsmilchsäure 936
Darstellung von Alkali- oder Erdalkaliantimonlactaten; Salpetersäureester der Alkoholsäuren 937
$\alpha\alpha$-Dialkylhydracrylsäuren 938
Oxypivalinsäure 939
Einwirkung der Entwässerungsmittel auf Oxypivalinsäure 940
$\alpha\alpha$-Methyläthylhydracrylsäure 941
Neue Synthese des Isocaprolactons und einige Derivate; Einwirkung der Hitze auf α-Oxycarbonsäuren. Iα-Oxystearinsäure 942

Aldehyd- und Ketonsäuren.

Zur Geschichte der Glyoxylsäure; elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern in schwefelsaurer Lösung 943
Glyoxylsäure; β-Aldehydoester 944
Cyklische Terpene und Campher im tierischen Organismus und das Verhalten des Labinols im Tierkörper 945
Schmelzpunkt des Glycuronsäuresemicarbazons; Verwendbarkeit der Orcinprobe von Bial zum Nachweis der Glycuronsäure; Einwirkung der salpetrigen Säure auf die α-substituierten β-Ketonsäureester 946
Einwirkung von Derivaten der salpetrigen Säure auf α-substituierte β-Ketonsäureester und Bereitung der α-Oximidosäuren und -ester . 947
Theorie der Umwandlung der α-substituierten β-Ketonsäureester in α-Oximidoester 948
α-Oximidoester und -säuren oder die Oxime der Homobrenztraubensäuren und ihrer Ester 949
Darstellung der α-Ketonsäuren und -ester mit Hilfe der α-Oximidoester 950

Seite
Die α-Ketonsäuren und -ester oder die Homobrenztraubensäureverbindungen . . . 951
Darstellung der α-substituierten β-Ketonsäuren und der Monoketone der Fettreihe . . . 952
Umwandlungen der Salze der Brenztraubensäure . . . 954
Einwirkung der Salzsäure auf Brenztraubensäure . . . 955
Zur Konstitutionsfrage des Acetessigesters; die Ammoniakreaktion von Hantzsch in ihrer Anwendung auf die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters . . . 956
γ-Chloracetessigester; über die Claisensche Umlagerung der O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren O-Acylderivate . . . 957
Allgemeine Methode der Darstellung substituierter Acylessigester . . . 958
Bereitung α-monosubstituierter Acetessigester; Kondensation des Glycolbromacetins mit Acetessigestern und Acetondicarbonsäureestern . 959
Optisch aktive Ester von β-Keton- und β-Aldehydsäuren: Kondensation von Aldehyden mit Acetessigsäuremethylester . . . 960
Einwirkung des Natriumacetessigesters auf die Dibromide der Kohlenwasserstoffe . . . 961
Natriumacetessigester und Alkylendibromide . . . 962, 963
Natriumacetessigester und Xylylenbromid . . . 964
Einige Homologe des Butyryl- und Isovalerylessigesters . . . 965
Einige Homologe des Caproyl- und Isocaproylessigesters . . . 966
Halbaldehyd der Mesoxalsäure; Darstellung der $\alpha\beta$-Diketonsäureester; Einwirkung von Hydrazin auf Diacetopropionsäureester . . . 967, 968
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester . . . 969
Über ein Produkt der freiwilligen Veränderung des Oxalessigesters; Einwirkung von Salpetersäure auf Acetondicarbonsäure; neue Synthesen mittels Molekülen, welche die mit einem oder zwei negativen Radikalen verbundene Methylengruppe enthalten: Einwirkung des Epichlorhydrins auf die Natriumacetondicarbonsäureester . . 970
Acetondipropionsäure und ihre Derivate . . . 971
Über symmetrische Ketopentadiëndicarbonsäureester . . . 972
Desmotropie und Farbstoffnatur von Acetondioxalester . . . 973

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Über d- und l-Glycerinsäure; Spaltung der $\alpha\beta$-Dioxybuttersäure in ihre optisch-aktiven Konstituenten . . . 974
Abspaltung der Wasserstoffionen aus Methylengruppen; über einige Anhydride gesättigter zweibasischer Säuren im Zusammenhange mit der Spannungstheorie von Baeyer . . . 975
Reduktion der Anhydride zweibasischer Säuren; Hydrierung der Ester der zweibasischen Säuren . . . 976
Zersetzung der Oxalate durch Hitze; allgemeine Darstellungsmethode der substituierten Malonsäuren . . . 977
Diäthylisobernsteinsäure; Synthese der Nitroester . . . 978
Bromnitromalonsäureester . . . 979
Darstellung von Bernsteinsäure und Adipinsäure aus Petroläther . . . 980
Produkte der Zersetzung der Brombernsteinsäure und ihrer Salze in wässeriger Lösung . . . 981
Einwirkung des Pyridins, Chinolins und Chinaldins auf Mono- und Dibrombernsteinsäuren; Einwirkung der Pyridin- und Chinolinbasen auf Mono- und Dibrombernsteinsäureester . . . 982
Die sauren Ester der methylsubstituierten Bernsteinsäuren . . . 983
Elektrolytische Synthese der Glutarsäure; Elektrolyse der organischen Dicarboxylsäuren; Synthese der $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure und $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure . . . 984
Synthese der $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure und der α-substituierten β-Methyladipinsäuren . . . 985
Bequeme Darstellung der normalen Pimelinsäure . . . 986

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Seite

Umwandlung der Methylparaconsäure in die Methylitaconsäure und Versuche zur Gewinnung von Methylaticonsäuren 986
Derivate der Dimethylaticonsäure 987
Derivate der Phenylaticonsäuren 988
Isomere Phenylparaconsäuren 989
Trennung der isomeren Phenylparaconsäuren in die optisch-aktiven Formen 990
Umlagerungen der Diphenylitaconsäure und Diphenylcitraconsäure . 991
Oxydation der Dimethylitaconsäure und -aticonsäure und der Hexylitaconsäure und -aticonsäure 992
Oxydation der Methyl- und Äthylmesaconsäure 993
Einwirkung von Brom auf die Methylitaconsäure und auf die Isobutylitaconsäure 994
Isobutylitadibrombrenzweinsäure, Isobutylbromparaconsäure 995
Kondensation von Aldehyden und Lactonen mit zweibasischen Säuren; Kondensation von Zimtaldehyd mit Bernsteinsäure 996, 997
Kondensation von Benzaldehyd mit Itaconsäure 998, 999
Kondensation von Valerolacton mit Bernsteinsäure; Konfiguration der stereoisomeren Maleïn- und Fumarsäuren und der entsprechenden Acetylenverbindungen; die cis- und trans-Modifikationen der $\alpha\alpha\gamma$-Trimethylglutaconsäure 1000

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Einfluß der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbindungen 1001
β-Isoäpfelsäure; Äthyläpfelsäure 1002
α-Methylparaconsäure 1003

Säuren mit 6 und mehr Atomen Sauerstoff.

Die Löslichkeit der Tartrate der alkalischen Erden im Wasser; stereochemische Notizen 1004
Spaltung der racemischen Weinsäure durch den Aspergillus niger; Vergleich der Drehungswerte von Weinsäuredimethyl-, -diäthyl- und -di-n-propylester bei verschiedenen Temperaturen 1005
Neue Modifikation der Reaktion von Denigès zum Nachweis von Weinsäure in Citronensäure; Bestimmung von Weinsäure 1006
Rasche Analyse von Weinstein und weinsäurehaltigen Backpulvern; $\gamma\delta$-Dioxypropylmalonsäure; Darstellung der racemisch-inaktiven, sowie der konfigurations-inaktiven 2,5-Dioxyadipinsäure 1007
Carboxyglutarsäureäthylester; Einwirkung von Bromcarboxyglutarsäureäthylester auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester; die zur Bildung von Natriumdicarboxyglutaconsäureäthylester führende Reaktion zwischen Malonsäureäthylester, Natriumalkoholat und Chloroform in alkoholischer Lösung 1008
Aconitanhydridsäure; Jodoformreaktion auf Citronensäure; Oxydationsprodukte des Parasaccharins 1009
Einwirkung von β-Jodpropionsäureäthylester auf Dinatriumäthantetracarbonsäureäthylester 1010

Tierische und pflanzliche Fette. Wachsarten.

Allgemeines.

Natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride 1011
Versuche zur Darstellung von Stearin aus Fettsäuren mit Hilfe von Alkohol; biochemische Synthese des Oleïns und einiger Ester . . 1012

Seite

Über das menschliche Fett; Einfluß der Fütterung auf die Beschaffenheit des Körperfettes; über belichtete Fette; Zerlegung des Jodkaliums durch Fette 1013
Kriterien für die Reinheit tierischer und pflanzlicher Fette im Rahmen des deutschen Arzneibuches; Nachweis verdorbener Speisefette; Farbenreaktionen fetter Öle 1014
Verwendung des Refraktometers bei der Untersuchung von Fetten, Ölen, Wachs und Glycerin 1015
Über die relative innere Reibung von Speisefetten und fetten Ölen; das Thermoleometer zur Erkennung der Verfälschungen von Olivenöl und anderen Pflanzen- und Tierölen 1016
Bestimmung der Jodzahl durch Jodbromid; die bei der Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden Reaktionen 1017
Bestimmung der Jodzahl von Fetten und fetten Ölen; ein Vergleich der Halogenabsorption von Ölen nach den Methoden von Hübl, Wijs, Hanus und Mac Ilhiney 1018
Jodzahl einiger Fette und Wachsarten nach dem Verfahren von Wijs; Selbstspaltung roher tierischer Fette; fermentative Fettspaltung 1019
Zerlegung der Fette durch Enzyme 1020
Verseifungsvermögen der Ricinussamen; lipolytische Wirkung des Cytoplasmas des Ricinussamens; hydrolysierende Eigenschaften des Ricinussamens; Verseifung des Kaproöls durch das Cytoplasma 1021
Die lipolytische Eigenschaft des Cytoplasmas der Ricinussamen ist nicht einem löslichen Ferment zuzuschreiben; Mechanismus des Cytoplasmas im keimenden Samen und synthetische Verwirklichung dieses Mechanismus in vitro; Ursprung der Kohlensäure im keimenden Samen; Einfluß der Spaltungsprodukte der Albuminoidsubstanzen auf die Verseifung der Öle durch das Cytoplasma 1022
Zur Theorie des Verseifungsprozesses 1023
Ionenreaktionen in der organischen Chemie; Apparat und Methode zur Verseifung konsistenter Fette; Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole; alkoholische Kalilauge für die Fettanalyse 1024
Über die höheren Glyceride; die Lithiummethode zur Trennung der gesättigten Säuren der Fette 1025
Bestimmung der Säuren, des Glycerins, des Unverseifbaren in Fetten 1026
Rasche Bestimmung von Fett mittels Tetrachlorkohlenstoffs und die Verwendung dieses zur Fettextraktion 1027

Schweinefett, Wollfett, Lebertran.

Reaktion des Fettes von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Schweinen mit dem Halphenschen Reagens 1027
Vorkommen von Flomenschmalz mit hoher Jodzahl; Nachweis von Kokosfett im Schweinefett; Analyse von Dégras 1028
Über Wollfettoleïne; Analyse eines Bärenfettes; Unterscheidung verschiedener Transorten mittels der Löslichkeit ihrer Seifen; über Lebertran 1029
Prüfung und Verfälschung von Lebertran und Walratöl 1030

Milch, Butter, Käse.

Übergang des Nahrungsfettes in die Milch 1030
Einfluß der Futtermittel auf die Milchsekretion und das Milchfett; Übergang von Heilmitteln in die Milch; Darstellung einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung aus Kuhmilch und einer Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb; Darstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Genußmittels aus Milch 1031
Darstellung eines haltbaren Melassefuttermittels aus Magermilch; Serumhüllen der Milchkügelchen; Zusammensetzung der Milch . 1032

Seite

Verhalten der Kuhmilch zu Methylenblau; Phenolphtalin zum Nachweis einer Erhitzung der Milch; gekochte oder ungekochte Milch 1033
Trocknen und Konservieren von Milch; Darstellung von keimfreier Milch durch Elektrizität; Einfluß der Temperatur auf die Konservierung der Milch; Einwirkung von Formaldehyd auf die Milch; zur Milchkonservierung und über Milchrahm mit Tuberkelbazillen 1034
Konservierungsmittel für Milchproben zur Analyse; Nachweis von Formaldehyd in Milch; Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd; Milchsäuerung 1035
Acidität der Kuhmilch; Bestimmung der Gesamtacidität in Eiweißsubstanzen; Alkohol als Reagens auf saure Milch 1036
Bestimmung der inneren Reibung der Milch; das Viskosimeter als Prüfungsmittel für die Zusammensetzung von Flüssigkeiten, besonders der Milch; elektrischer Widerstand der Milch 1037
Kryoskopie der Milch und ihre Anwendung zum Nachweis stattgehabter Wässerung der Milch 1038
Analyse der Milch; Nachweis von gewässerter Milch 1039, 1040
Bestimmung der Citronensäure und des Fettes in der Milch 1041
Fettbestimmung in der Milch. 1042
Flach- und Konvexbutyrometer; Schüttelhülse zur Acidbutyrometrie 1043
Sinacidbutyrometrie; Fettbestimmung nach Gottlieb Röse; Ermittelung des Fettes und Bestimmung der physikalisch-chemischen Konstanten oder Indices der Milch 1044
Fettbestimmung der Milch mittels des Lactoskops von Paasch und Larsen Petersen; Formel zur Berechnung des Trockensubstanzgehaltes von Milch aus Dichte und Fett; Korrekturen bei der Bestimmung der Lactose in der Kuhmilch. 1045
Bestimmung von Rohrzucker und Lactose in der Milch; Gerinnung der Milch 1046, 1047
Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch; Kryoskopie der Frauenmilch; Ziegen- und Büffelmilch 1048
Einfluß der Darstellung, Verpackung und des Kochsalzgehaltes der Butter auf ihre Haltbarkeit, besonders für die Tropen; Absorptionsprozeß zur Butterbereitung 1049
Gegenseitige Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Kriterien bei der Analyse von Butterfett; Unterscheidung von Butter und Margarine; Lösungen von Essigsäure und Glyceriden 1050
Fluornatrium als Konservierungsmittel für Butter; Nachweis von Fluoriden und anderen antiseptischen Mitteln in der Butter; Bestimmung von Wasser in Substanzen, die nachträglich mit flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert werden sollen 1051
Fettbestimmung in der Butter 1052
Bestimmung des Kokosfettes in der Butter 1053
Beurteilung der Speisefette; das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren holländischer Butter 1054
Nachweis von Kokosfett und Kokosöl in der Butter 1055
Nachweis von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe; Haltbarkeit und physikalische Konstanten von Margarine; Zusammensetzung einiger als Margarinezusätze empfohlener Präparate 1056
Kokosfettmargarine; chemische Veränderungen bei der Käsereifung . 1057
Emmentaler Käse 1058
Fettbestimmung im Käse 1059, 1060

Öle.

Kleine Laboratoriumsmitteilungen; aus der Praxis der Ölsamen- und Ölkuchenuntersuchung 1061
Verfahren zur Veränderung fetter Öle mittels Bakterien; Verfahren zur Veränderung der Konsistenz von fetten Ölen, Tranen und Harzen; Darstellung von Glaserkitt und von trockenen pulver-

Seite

förmigen Jod- und Bromölen; Apparat und Methode zur Verseifung zusammengesetzter Öle; Bestimmung des Wasser- und Säuregehaltes von Schmierfetten 1062
Nachweis von Mineralöl in destillierten Fettoleïnen; Zusammensetzung des fetten Öles von Aspidium spinulosum; Raffinieren von Cottonöl 1063
Zusammensetzung des Fettes aus den Früchten der Dipterocarpusarten; Bestandteile der Chaulmoograsamen 1064
Konstitution der Chaulmoograsäure 1065
Chinesischer Pflanzentalg; fettes Öl der Erdbeere 1066
Gynocardiaöl; Gehalt der Kakaobohne an Kakaobutter; Konstanten von Kokosnußfett; über den Trockenprozeß des Leinöls und die Wirkungsweise der Sikkative; Unterscheidung der Leinöle von gekochten Ölen 1067
Bestimmung der unverseifbaren Stoffe in Leinölen; Charakteristik von Mandelöl 1068
Verfälschung des Mohnöls und seine Untersuchung nach dem Deutschen Arzneibuch; Zusammensetzung und Eigenschaften der algerischen Olivenöle; tunesische Olivenöle und Nutzbarmachung der flüssigen Rückstände („Margines") 1069
Nachweis von Cottonöl im Olivenöl; Bildung der freien Säure und das Ranzigwerden der Olivenöle 1070
Bestimmung des Ölgehaltes in den Olivenpreßrückständen; Eigenschaften des Olivenöls, das zur Herstellung von geräucherten Sprottkonserven gedient hat; Türkischrotöl und die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl 1071
Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in Türkischrotölen des Handels; Samen von Palaquium oblongifolium; Floricin, ein mit Mineralölen mischbares Produkt aus Ricinusöl; Darstellung eines wohlschmeckenden pulverförmigen Ricinusölpräparates; das fette Öl der Samen von Carthamus tinctorius (Safloröl) 1072
Furfurolreaktion bei Sesamölen; das Tabaksamenöl 1073

Seifen. Wachsarten.

Darstellung kieselsäurehaltiger Seifen 1073
Verfahren zum Festmachen von Flüssigkeiten, insbesondere Kohlenwasserstoffen und Alkoholen vermittelst natriumsilikathaltiger Natronseifen; Darstellung von nichtätzenden, aktiven Sauerstoff entwickelnden Seifen und von solchen, die eine leichte Abscheidung des Glycerins ermöglichen; Metallseifenlösungen als Anstrich-, Imprägnierungs- bzw. als Desinfektionsmittel; eine leicht absorbierbare salbenförmige Salicylsäureseife; Verhalten der Alkaliseifen in wässeriger Lösung, ihre Vereinbarkeit mit Medikamenten und ihre Wirkung 1074
Untersuchung und Kalkulation der Seifen und seifenhaltigen Präparate mittels des Seifenanalysators nach Stiepel; Analyse von Kokos- und Kernölseifen; Bestimmung geringer Mengen Ätznatron und Soda in Seifen 1075
Bestimmung von freien Alkalihydraten und -carbonaten in Seifen; Spaltung der Seifen 1076, 1077
Bestimmung der Verseifungszahl des Bienenwachses nach v. Hübl; Prüfung des Wachses; schneller Nachweis einer Wachsfärbung; Untersuchung des Extraktionsbienenwachses 1078
Darstellung einer gelatinösen Masse zum Entfernen von Farbe und Firnis 1079

Thiosäuren. Sulfosäuren.

Thioameisensäure 1079
Einwirkung von äthylxanthogensaurem Kalium auf monohalogensubstituierte Fettsäuren, sowie Fettsäurederivate; Darstellung einer kristallisierten Taurocholsäure 1080

Aldehyde.

Seite

Bildungsarten und Darstellungsmethoden der gesättigten Aldehyde der Fettreihe 1081
Darstellung der Aldehyde 1082, 1083, 1084
Darstellungsmethode der Aldehyde mit Hilfe von substituierten Glycidsäuren; Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in ätherischen Ölen und ähnlichen Substanzen. 1085
Eine basische Reaktion aromatischer und fetter Aldehyde; Bestimmung gewisser Aldehyde und Ketone in ätherischen Ölen; Nachweis von Aldehydverbindungen und die Konstitution des Nitrosodimethylanilins 1086
Gegenwart und Bestimmung von Formaldehyd in der atmosphärischen Luft 1087
Normale Anwesenheit von Formaldehyd in den Produkten der Verbrennung und im Rauch; Bildung von Formaldehyd bei der Verbrennung von Tabak; neue Polymere des Formaldehyds 1088
Verhalten des Formaldehyds gegen verschiedene Lösungsmittel; Bestimmung des Formaldehyds und Paraformaldehyds und seiner Polymeren; Titration des Formaldehyds; Einwirkung von Formaldehyd auf verschiedene anorganische Verbindungen 1089
Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wässerige Formaldehydlösung und Trioxymethylen 1090
Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom; über das Hydroxylbromür des Methylens; Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden; Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Formaldehyd und Acetaldehyd 1091
Reaktionen mit Formaldehyd; Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Methanal; Kondensation von Formaldehyd mit Aceton . . . 1092
Formaldehyd als analytisches Reagens; Desinfektionsfähigkeit des Formalins in verschiedenen Lösungen; Darstellung von Lösungen sonst unlöslicher und schwer löslicher Antiseptica; Darstellung einer Santalolformaldehydverbindung 1093
Desinfektion von Saatgetreide mittels Formaldehyds; über aldehydschweflige Säure im Wein; schweflige Säure im Dörrobst und anderen Lebensmitteln 1094
Organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln; schweflige Säure als Konservierungsmittel besonders bei Dörrobst 1095
Unterscheidungsreaktion zwischen Chloral und Butylchloral; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloral; Zersetzung von Chloralhydrat durch Natriumhydroxyd und gewisse Salze . . . 1096
Darstellung von Chloralacetonchloroform; Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberchloridlösungen 1097
Das Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds; Kondensationsprodukt aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd; über eine kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodids; Chlormalonaldehyd 1098
Acetylenaldehyde und Acetylenacetale, neue Darstellungsmethoden . 1099
Bildung von Isoxazolen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetylenaldehyde; Einwirkung von Semicarbazid auf Acetylenaldehyde 1100

Ketone.

Gewinnung und Reinigung von Aceton 1100
Wiedergewinnung von Aceton aus einem Gemisch mit Luft; Einwirkung von Halogenen auf Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten; Methyläther des Acetols, $H_3C.CO.CH_2.OCH_3$ 1101
Methylacetolat; Oxydation des Acetols; Erzeugung von Acetylmethylcarbinol durch die Bakterien der Gruppe des Bacillus mesentericus 1102
Nitrimine und Nitriminsäuren; Pinakolinoxim 1103
Alkoylallylketone 1104

Seite

Allyl- und Propenylalkoylketone; Reaktionen unges. Ketone 1105, 1106, 1107
Ungesättigte Ketone 1108, 1109
Aromatische $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone; Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf $\alpha\beta$-ungesättigte aromatische Oximidoverbindungen 1110
Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf Oximidoverbindungen . . . 1111
α- und γ-Cuminalbutanon und ihre Umwandlungsprodukte; Autoxydationsprodukte der Carvone 1112
Eucarvon; eine Verbindung von Mesityloxyd mit Quecksilberchlorid . 1113
Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Mesityloxyd und Phoron; Darstellung von Pseudojonon durch Kondensation von Citral mit Aceton unter Ausschluß von Wasser; Darstellung von Homologen des Pseudojononhydrats und von vier isomeren Methyljononen . 1114
Darstellung der Mono- und Dioxime von α-Diketonen 1115
Neue Diketone; Semicarbazone der Isonitrosoketone und der Acyldinitrokohlenwasserstoffe 1116
Die ultravioletten Absorptionsspektra einiger Enolketotautomeren; Acetylaceton und Acetessigester; dilatometrische Messungen an tautomeren Substanzen; Einwirkung von Titantetrachlorid auf 1,3-Diketone 1117
Verhalten von 1,3-Dicarbonylverbindungen gegen Phenylisocyanat . . 1118
Acetylacetondioxim aus Sorbinsäure; Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und die Konstitution der Pyronverbindungen 1119, 1120

Kohlenhydrate. Pentosen und Hexosen.

Die Chemie der Zuckerarten; Synthese von Zuckern mittels Trioxymethylen und Natriumsulfit 1121
Einwirkung von Bakterien auf Zuckerarten; Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlenhydrate in Gegenwart von Ferrosulfat; eine Reaktion der Zucker mit Aldehydfunktion 1122
Phenylurethane der Zucker; Semicarbazone der reduzierenden Zucker 1123
Paarung von Säurehydraziden mit Zuckerarten 1124
Sulfohydrazone, Semicarbazone der Zuckerarten 1125
Abscheidung von Aldosen durch sekundäre Hydrazine; gegenseitige Verdrängung der Hydrazinreste in Hydrazonen und Osazonen; Isolierung bzw. Trennung reduzierender Zuckerarten mittels aromatischer Hydrazine 1126
Einwirkung von Kalkhydrat auf l-Arabinose; einige Hydrazone und ihre Schmelzpunkte; Produkte der Hydrolyse von Seetang (Fucus), Laminaria und Carragheen-Moos; Fucose und Fuconsäure und die Vergleichung der Eigenschaften derselben mit der von Votocek für die Rhodeose und die Rhodeonsäure angegebenen 1127
Die Antipodenisomerie der Rhodeose und Fucose; über die Isorhodeose, die zweite Methylpentose aus Convolvulin; die sogenannte Scammonose; eine Reaktion auf Ketohexosen 1128
Einige Reaktionen der Hexosen; Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Zucker 1129
Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Zucker; eine Methylphenylhydrazinreaktion der Fructose; mikrochemischer Zuckernachweis durch essigsaures Phenylhydrazin 1130
Die Birotation der Glucose; Einfluß inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der Glucose 1131
Die Löslichkeit als Mittel zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse dynamischer Isomeren: Gleichgewicht in Lösungen von Glucose und Galactose 1132
Die stereoisomeren Glucosen und die Hydrolyse von Glucosidacetaten; die stereoisomeren Tetramethylmethylglucoside und die Tetramethylglucose 1133

Seite

Gegenseitige Umwandlung der beiden stereoisomeren Pentacetate der d-Glucose; Natriummonosulfid als Indicator bei der Bestimmung der Glucose durch Fehlingsche Lösung; Bromkalium als Indicator bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers mit Fehlingscher Lösung 1134
Indicatorreaktionen bei der Bestimmung der Glucose mit Fehlingscher Lösung; eine titrimetrische Zuckerbestimmung; zwei neue Methoden zur Zuckerbestimmung; Untersuchung der Stärkesirupe 1135
Birotation der Galactose 1136
Alkylierung der Galactose 1137

Polysaccharide.

Zuckerarten des konzentrierten Malzextraktes; Isomaltose 1137
Eine neue Reaktion auf Milchzucker und Maltose; Zersetzung des Milchzuckers durch Kalkhydrat, Konstitution des Parasaccharins 1138
Kristallisierte Melibiose; Zusammensetzung zweier Rohzucker vom indischen Markte 1139
Versuche zur Bestimmung der Siedpunkte reiner und unreiner Zuckerlösungen; Verbindungen der Saccharose mit einigen Metallsalzen; Inversion des Zuckers 1140
Hydrolyse des Rohrzuckers durch d- und l-Campher-β-sulfosäure; Inversion des Rohrzuckers in sauren Fruchtsirupen; Gewinnung von reinerem Rübenzuckersaft; Verfahren zur Regelung der Übersättigung beim Verkochen von reineren Zuckersirupen, besonders Dicksäften 1141
Darstellung von kolonialzuckerähnlichen Produkten aus Rübenzucker; elektrolytische Behandlung der Zuckerfabrikationsprodukte und der Rüben- und Zuckersäfte; Extraktion von Zucker mittels Elektrizität 1142
Vergleichende Diffusionsversuche; Mechanismus der Desinkrustation beim Eindampfen in Gegenwart von Aluminiumlegierungen; die Nichtzuckerstoffe des Rübensaftes im Jahre 1903; Reinigung von Zuckerfabrikabwässern durch Gärung; Einfluß der Beleuchtung auf die Angaben von Saccharimetern mit Keilkompensation . . 1143
Verschiedenheiten in der Eichung von Ventzke-Saccharimetern; Ablesungen am Laurentschen Polarimeter 1144
Halbschattenpolarimeter; verbesserte Durchflußröhre für Polarimeter; trockene Klärung in der optischen Zuckeranalyse 1145
Kaliumoxalat als ein Bleifällungsmittel in der Zuckeranalyse; Gegenwart von Glucose in Tanninlösungen; Analyse eines Gemisches von Saccharose, Glucose und Lävulose; Berechnung bei der Analyse von Dextrose und Lävulose; Anwendung der Saccharosebestimmung nach Clerget im Fabriklaboratorium; Untersuchung von Zucker auf Zinngehalt 1146
Direkte Bestimmung des Zuckers in der Rübe mit Hilfe der Wassermethoden von Pellet: Nichteinwirkung der Luft auf die Resultate; Bestimmung des Wassers und der schwefligen Säure in Melasse; Methode von Kovář zur Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz; Einwirkung des Kalkes auf gewisse Stickstoffverbindungen des Rübensaftes; Bestimmung des Ammoniaks in pflanzlichen Produkten, besonders in der Rübe und den Produkten der Zuckerfabrikation und der Brennerei 1147
Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in Nahrungsmitteln; Analyse von Marmeladen 1148
Bestimmung von Zucker und Stärke in Pflanzenstoffen; chemische Zusammensetzung von Ahornsirup und Ahornzucker, Analysenmethoden und Nachweis von Verfälschung; Untersuchungen über die Cellose 1149

Stärke. Dextrin. Gummi.

Seite

Kohlenhydrate der Gerste und ihre Umwandlungen während des Keimens in der Praxis; Verwendung der Elektrolyse zur Fabrikation von Stärkemehl und stärkemehlhaltigen Stoffen; Zusammensetzung der Kartoffelstärke; Einwirkung einiger Fettsäuren auf Stärke . . . 1150
Bildung und Verzuckerung der zurückgegangenen Stärke; Natur des rohen Stärkekornes . . . 1151
Rückbildung und Koagulierung der Stärke; diastatische Bildung der Amylocellulose; Lintners lösliche Stärke und die Bestimmung der diastatischen Kraft . . . 1152
Vergleichung der Produkte der Hydrolyse von Kartoffelstärke mit denen von Getreidestärken; die letzten Abbauprodukte der Stärke bei der Hydrolyse mit Oxalsäure unter besonderer Berücksichtigung der Dierßenschen (Lintnerschen) Isomaltose; Darstellung löslicher Stärke mit Hilfe von Chlorgas; neuere Maischverfahren . . . 1153
Autoklav zur Bestimmung der Stärke; gewichtsanalytische Stärkebestimmung von G. Baumert und H. Bode, angewandt auf Mehl und Handelsstärke; Hydrolyse von Maltose und Dextrin durch verdünnte Säuren und die Bestimmung der Stärke . . . 1154
Bestimmung der Stärke durch Hydrolyse mittels Salzsäure; das reine Glycogen . . . 1155
Molekulargewicht des Glycogens; Wanderung des Glycogens unter dem Einflusse des elektrischen Stromes; abgekürzte quantitative Analyse des Glycogens; Inulin . . . 1156
Bedeutung der Pentosane als Bestandteile der Futtermittel, insbesondere des Roggenstrohes; Hydrolysierungsprodukte der Zuckerrohrfaser . . . 1157
Gummi von Mangifera Indica L. und von Cochlospermum gossypium D. C.; Unverträglichkeit des analytischen Gummis wegen seiner oxydierenden Eigenschaften . . . 1158
Prüfung und Darstellung von Klebestoffen; Darstellung klarer Agarlösungen . . . 1159
Spaltungsprodukte des Karamelans; über Humussäuren . . . 1160

Cellulose.

Konstitution der Cellulose . . . 1160
Hydrocellulose . . . 1161
Zersetzung der Cellulose durch aërobe Mikroorganismen; Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Pflanzenfasern, welche Lignin enthalten; Cellulosebestimmung in Nahrungsmitteln und Fäces . . 1162
Darstellung von Papier; Ermittelung des Gehaltes von Papier an verholzten Fasern mittels des Kolorimeters; Verfahren, um Textilwaren, Holz, Papier u. dgl. schwerer entzündlich zu machen; Darstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets . 1163
Konservierung von Holz; Prüfung von Linoleum und Zusammensetzung des Korkes; Verhalten schwefligsaurer Salze gegen Holz und Gerbstoffe; Darstellung eines Kleb- und Verdickungsmittels 1164
Fortschritte der Sprengtechnik seit der Entwickelung der organischen Chemie; ein labiles Nitrat der Cellulose . . . 1165
Beobachtungen an Baumwolle und nitrierter Baumwolle . . . 1166
Optische Aktivität der Cellulose und ihrer Nitroderivate; Zersetzung der Nitrocellulose unterhalb ihrer Entflammungstemperatur; Prüfung der Stabilität von Nitrocellulose . . . 1167
Verfahren zum schnellen Entsäuern und Stabilisieren von Schießbaumwolle, Kollodiumwolle u. dgl.; Darstellung von unentzündlichem bzw. schwer entzündlichem Celluloid; Vorbereitung von Celluloid für die Bemalung; Löslichkeit des Celluloids; Dar-

Seite

stellung hornartiger Produkte; Darstellung eines alkohollöslichen Acetylderivates der Cellulose 1168
Darstellung von künstlichen Fäden aus Viscose 1169

Amine.

Darstellung von Nitro- und Amidokohlenwasserstoffen; elektrolytische Darstellung von Aminen der Fettreihe; zur Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate 1169
Pikrolonate einiger physiologisch wichtiger Verbindungen 1171
Einige Amine mit fluorhaltigem Alkoholradikal 1172
Das Kohlenstoff-Stickstoffsystem —C=N— mit doppelter Bindung; Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen 1173
Aliphatische Amine; rechtsdrehendes sekundäres Butylamin; Elektrolyse des Tetraäthylammoniumjodids; Diamine 1174
Überführung von Piperidin in Pentamethylendiamin (Cadaverin) . . 1175

Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Darstellung von Formiminoäthyläther, Aminoäthyläther und von Dimethylaminoäthyläther; Aminoalkohole mit tertiären Alkoholfunktionen vom Typus $R.C(OH)(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$ 1176
Cholin in pflanzlichen und tierischen Gebilden; Methylneurine . . . 1177
Muscarine, Cholinderivate, Trimethylamin und Alkylenhaloide . . . 1178
Derivate des Diacetonalkamins 1179
Neue von den Zuckern abstammende Basen 1180
Das Mannamin, eine neue von der Mannose abstammende Base; innere Metallkomplexsalze 1181
Einige Kupfer- und Nickelsalze von einigen Aminosäuren; Derivate von Amidosäuren 1182
Synthese von Polypeptiden; Derivate des Cystins. 1183
Polypeptide und Amide der Asparaginsäure; freiwillige Zersetzung des Glycocollesters 1184
Gewinnung von Betaïn aus den Abfalllaugen von Melasse vor der Melasseentzuckerung mittels Strontian; Betaïnperjodid und Bestimmung des Betaïns durch eine Lösung von Jod in Jodkalium; das β-Alanin 1185
Konstitution von α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester und dessen Derivaten; δ-Trimethylvalerobetaïn 1186
Neue Synthese des racemischen Leucins; das natürliche Isomere des Leucins 1187
Polypeptide der Diaminosäuren; Überführung von Diaminopropionsäure in Isoserin; Verwandlung der Sorbinsäure in eine Aminosäure; neue Darstellung der Aminoaldehyde 1188
Aminoketone 1189

Cyansäuren.

Refraktometrische Untersuchungen in bezug auf die Konstitution einiger Cyanmethinsäuren; Brechung und Konstitution der Natriumsalze der Cyanacylessigester und Cyanmalonsäureester; Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen 1190
Einwirkung des Dicyans auf Malonester, auf Acetessigester und Acetylaceton 1191
Einwirkung des Dicyans auf Benzoylessigester, auf Cyanessigester und Benzoylaceton; Darstellung des Cyanessigesters; Derivate des Cyanessigsäurementhylesters; Acetylierung des Cyanessigesters . 1192
Neue Derivate der Cyanessigsäureester; Kondensationsprodukte der Cyanessigester mit Acylcyanessigestern 1193

Säureamide.

Seite

Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Amidgruppe; Einwirkung von Nitrilen auf Carbonsäuren 1194
Eine Gruppe theoretisch wirksamer Säureamide; Veronal 1195
Neuronal; Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde; Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde und von Formamid auf Acetophenon; Einwirkung des Diäthylchlorformamids auf die Alkohole und Phenole; Pikrylderivate der Urethane und Thiourethane 1196
Ester der Stickstofftricarbonsäure und einige ähnlich zusammengesetzte Verbindungen; Hydrazincarbonsäure 1197
Alkylierte d-Butylthioharnstoffe und -harnstoffe 1198
Zersetzung des Methylcarbamids; Gefrierpunktskurven dynamischer Isomeren; Ammoniumthiocyanat und Thiocarbamid; Verbindungen von Wismutsalzen mit Thioharnstoff; Nachweis des Guanidins unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern; einige physiologisch wichtige Substanzen 1199
Diamidoguanidin; Triamidoguanidin; das Glycocyamin und das Glycocyamidin 1200
Isokreatinin und dessen Identität mit Kreatinin; β-Alakreatin (β-Guanidinpropionsäure) 1201
Stickstoffverbindungen in ungekeimten Pflanzensamen; Hexonbasen in den Knollen der Kartoffel (Solanum tuberosum) und der Dahlie (Dahlia variabilis); Methoden zur Darstellung organischer Basen aus Pflanzensäften und -extrakten; Konstitution des Histidins . . 1202
Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen; das Oxim des Mesoxamids (Isonitrosomalonamid) und verwandte Verbindungen. III. Tetrasubstituierte Derivate 1203
Eine Reihe komplexer Verbindungen des Succinimids; Dichte der Asparagine 1204
Glutamin; die optisch-isomeren Benzylmalamidsäuren 1205
Benzylmalimide von Giustiniani 1206
Benzylimide der Äpfelsäure 1207

Analyse des Harnes.

Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung des Harnes in einigen pharmakologischen Ergebnissen; elektrische Leitfähigkeit des Harnes in Beziehung auf dessen chemische Zusammensetzung . . 1207
Reaktion des menschlichen Harnes unter verschiedenen Ernährungsbedingungen und ihre qualitative Bestimmung; Bestimmung von Chloriden, Ammoniak und Amiden im Harn 1208
Über eine Reaktion im Harn bei der Behandlung mit Resorcin; Bestimmung und Nachweis sehr geringer Quecksilbermengen im Harn vermittelst der Nernstwage; Größe und Zusammensetzung des „nicht bestimmten Organischen" im normalen Harn; Bestimmung des Glycerins im Harn 1209
Nachweis des Acetons im Harn; ein Fall von Pentosurie mit Ausscheidung von optisch-aktiver Arabinose; Roberts densimetrische Methode zur Bestimmung des Zuckers im Harn; kolorimetrische Harnzuckerbestimmung und Eiweißmessung; Jodosaccharometer; gasometrische Harnzuckerbestimmung 1210
Versuche mit dem Lohnsteinschen Gärungssaccharimeter; Vorkommen und Bestimmung von Aminosäuren im Harn, besonders bei Gicht; Reinigung des Harnes vor der Harnstoffbestimmung . 1211
Einfluß des nascierenden Natriumhypobromits auf den Stickstoff des Harnstoffs; Harnstoff und Ureïn; Vorkommen von Kreatinin, Kreatin, Allantoin im Harn; Indikanbestimmung 1212
Vorkommen von Heteroxanthin im normalen Hundeharn, Beitrag zur Lehre von der Methylierung im Tierkörper; Verhalten der Harnsäure im Harn und Wirkung der Alkalien auf die Löslichkeit

Seite

der Harnsäure im Harn; Farbenreaktion des Wolframs; Harnsäurebestimmung im Harn; Einwirkung von Jodsäure auf Harnsäure . . . 1213
Diffusion der Rhodanwasserstoffsäure im Pflanzen- und Tierreiche und ihre Wirkung auf Kalomel; Nachweis von Rhodanwasserstoffsäure im Harn . . . 1214
Cyrogenin im Harn; eine Phosphormolybdänreaktion des Urins; Diazoreaktion; Harnchromogen nach subkutanen Skatolinjektionen; Nachweis des Urobilins im Harn . . . 1215
Harnindoxyl; zur quantitativen Indikanbestimmung im Harn; Entstehung der Indoxylfarbstoffe und Bestimmung des Harnindoxyls; Untersuchungen über Harneiweiß . . . 1216
Klinische Methode zur Trennung und Bestimmung der Harneiweißstoffe . . . 1217
Nachweis von Eiweiß in sauren Harnen nach Alkalisierung; Vortäuschung von Eiweißspuren durch die Ferrocyankaliumprobe störende Substanzen, namentlich bei der Klärung trüber Körperflüssigkeiten; die in Essigsäure löslichen Albumine und die Albuminosurie von Bence-Jones; ein neues Toxin des Harnes . . . 1218

Uracil- und Puringruppe.

Bildung von Uroxansäure und Allantoin aus Harnsäure . . . 1218
Die Glyoxylureïde: Allantoin und Allantosäure; die Diureïde: Homoallantosäureester; Konstitution des β-Methylallantoins . . . 1219
C-Dialkylbarbitursäuren und die Ureïde der Dialkylessigsäuren . . . 1220
C-Monomethylbarbitursäure; Darstellung der Monoalkylbarbitursäuren 1221
Darstellung der CC-Dialkylbarbitursäuren; über die Harnsäuregruppe; Konstitution des Murexids und einiger ihm nahestehender Harnsäurederivate . . . 1222
Über das Uranil . . . 1223
Konstitution der Purpursäure und des Murexids . . . 1224
Untersuchung von Fleisch-, Hefen- und anderen Extrakten auf Xanthinkörper . . . 1225
Purinbasen der Heringslake; Aufbau der Xanthinbasen aus der Cyanessigsäure und Synthese des Hypoxanthins und Adenins . . . 1226
Über 2-Phenylhypoxanthin und 2-Phenyladenin; Darstellung von 8-Mono-, Di- und Trichlormethylxanthinen . . . 1227
Darstellung von Xanthinderivaten, von 8-Xanthincarbonsäuren; Bestimmung der Xanthinbasen im Kakao; über Milchschokoladen . 1228
Prüfung der Kakaowaren auf Zucker; Coffeïngehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses; chemische Zusammensetzung des Kaffees und der Kaffeeersatzstoffe; Darstellung eines von Eiweiß- und Pektinstoffen freien Extraktes aus Kaffee, Tee, Mate, Kakao, Kola, Chinarinde, Waldmeister oder dergleichen; Untersuchung des schwarzen Tees . . . 1229
Darstellung von 3^1,8- und 7^1,8-Dichlorcoffeïn; Darstellung des Diäthylxanthins; Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung . . . 1230
2-Aminoadenin (2,6-Diaminopurin) . . . 1231

Säurenitrile.

Blausäure und ihr toxikologischer Nachweis; Reaktionen, welche die Addition von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbindungen betreffen; Cyanhydrine, betrachtet als komplexe Säuren . . . 1231
Einwirkung von Kaliumcyanid auf Mesityloxyd; zur Addition von Cyanwasserstoff an ungesättigte Verbindungen; über chlorierte Acetonitrile . . . 1232
Derivate des Glycolsäurenitrils; alkylierte Aminoacetonitrile . . . 1233
α-Acetylaminoisobutyronitril und einige daraus erhaltene Verbindungen; Äthylcarbylamindibromid; elektrolytische Darstellung des Kaliumcyanats . . . 1234

Seite

Bromierung von Silbercyanat; Bestimmung von Sulfocyaniden in Gegenwart von Salzen, die mit Silbernitrat Fällungen geben; Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel; Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen 1235
Senfölbestimmung; Konstitution der sogenannten Dithiocyansäure und Persulfocyansäure 1236
Der tautomere Charakter der Acylthiocyanate 1237

Diazoverbindungen.

Diazofettsäureester 1238, 1239
Diazofettsäuren; Bisdiazoacetessigester 1240
Diazotierung des Hydrazins 1241

Phosphor-, Arsenverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Einwirkung der Organomagnesiumlösungen auf die Halogenderivate des Phosphors, Arsens und Antimons; neue Darstellungsmethode organischer Phosphorverbindungen 1242
Einwirkung der Halogenderivate der drei- und fünfwertigen Metalloide auf die Halogenalkylverbindungen; gewisse organische Phosphorverbindungen 1243
Die Natur der in der Weizenkleie hauptsächlich vorkommenden Phosphorverbindung; Keton- und Aldehydderivate der Phosphorsäuren 1244, 1245
Methylarsen; Thermochemie und Acidimetrie der monomethylarsinigen Säure; dimethylpyroarsinige Säure 1246
Der amphotere Charakter der Kakodylsäure; die basischen Eigenschaften der Kakodylsäure und des Harnstoffs; organische Siliciumderivate, Darstellung von Alkylsiliciumchloriden, von Alkyl- und Acylzinnverbindungen 1247
Darstellung von Monomethylzinnverbindungen und von Tetraalkylderivaten des Stannimethans; Alkylverbindungen des Thalliums 1248
Über den vierwertigen Sauerstoff 1249
Additionsverbindungen von wasserfreiem Magnesiumbromid mit organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen; Einwirkung von Acetylen auf Phenylmagnesiumbromid; die Theorie der Grignardschen Reaktion und eine neue Darstellungsmethode der magnesiumorganischen Verbindungen 1250
Analogie zwischen organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen; die Reaktion der Abspaltung und ihr Umfang bei der Einwirkung des einfachsten sekundären Jodids auf Magnesium; Anwendung der Grignardschen Reaktion auf die Halogenäther der tertiären Alkohole 1251
Einwirkung von Derivaten organischer Magnesiumverbindungen auf Epichlorhydrin und auf das Acetol und seine Derivate; über den vierwertigen Sauerstoff 1252
Katalytische Darstellung gewisser organischer Aluminiumverbindungen 1253

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Einheitliche Ortsbezeichnung der Naphtalinderivate mit Zahlen . . . 1253
Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 im Benzolkern . 1254, 1255, 1256
Molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolderivaten 1257
Substitution im Benzolkern; Bestimmung des Siedepunkts des Naphtalins und des Benzophenons unter verschiedenem Druck mit Hilfe des Wasserstoffthermometers 1258
Über Fluorescenz: Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols 1259, 1260

Seite

Radiumstrahlen und Benzolderivate; Fluorescenz aromatischer Stoffe 1261
Ionisation von Chromophoren; chemische Lichtwirkungen; über ungesättigte Verbindungen; Anlagerung von Säuren an Azoverbindungen und α, β-ungesättigte Ketone bei tiefer Temperatur 1262, 1263
Einwirkung von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat bzw. nascierendem Stickstoff und Stickoxydul auf aromatische Verbindungen; Bestimmung von Acetylgruppen; kristallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen 1264

Kohlenwasserstoffe.

1,3-Dimethylcyklohexan, ein Derivat der Camphersäure; Synthese des 1,1-Dimethylhexahydrobenzols; aus dem Gebiete cyklischer Verbindungen; Über Heptanaphtylene oder Methylcyklohexene 1265, 1266
Neue Additionsprodukte des Tetrahydrobenzols; Δ-1,3-Dihydrobenzol; über hydroaromatische Substanzen 1267
Tetrahydro- und Dekahydronaphtalin; Tetra- und Oktohydroanthracen 1268
Synthesen in der Anthracenreihe: Das γ-Triphenylhydroanthracen und seine Derivate; über einen chinoiden Kohlenwasserstoff . . 1269
Darstellung von Benzol und seinen Homologen aus russischer Naphta 1270
Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduktion sauerstoffhaltiger Reste 1271
Einwirkung von Methylenchlorid und Aluminiumchlorid auf Toluol . 1272
Elektrolytische Oxydation methylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe; Reaktion von Nickelcarbonyl mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Synthese der Aldehyde und Anthracenderivate 1273
Zersetzung des Benzols bei hohen Temperaturen; eine zwischen Aluminium, Quecksilberchlorid und Benzol verlaufende Reaktion . . 1274
Ozobenzol; Butylbenzole 1275
Styrole 1276, 1277
Verhalten der Styrole bei der Reduktion 1278
Styrole 1279, 1280, 1281
Wirkung des Ozons bei der Oxydation, ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoffs 1282
Ozonide von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen; das Isoamenylbenzol und -toluol 1283
Optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe 1284
Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Alkoholen . . 1285
Wirkung der Quecksilbersalze bei der Oxydation von Naphtalin mittels Schwefelsäure; über symmetrische Biphenylderivate 1286
Dinaphtyl, Halogendiphenyle, Sulfo-, Nitroderivate des Diphenyls . . 1287
Amino-, Oxyderivate des Diphenyls 1288
Carbonsäurederivate des Diphenyls, Diphenyldialdehyd 1289
Arylierte Äthylene und ihre Reduktion zu Arylparaffinen 1290
Diphenylpropen, Diphenylbuten, Diphenylhepten, Triphenyläthylen . 1291
Einfache Bildung von Stilben, Mono-4-methoxystilben und α-Methylstilben; Einwirkung von Chromylchlorid auf Stilben, Styrol und Phenanthren 1292
Aromatische Propenverbindungen: Diphenylpropen und Phenylmethylpropen; elektrolytische Oxydation des Anthracens 1293
Das symmetrische γ-Diphenylanthracen und Dihydro-γ-diphenylanthracen 1294
Dibenzylanthracen und seine Derivate 1295
Bildung von Phenanthren aus Fluoren 1296
9,10-Diphenylphenanthren, ein Produkt intramolekularer Umlagerungen 1297
Konstitution des Bisdiphenylbutadiëns 1298
Ein neuer aromatischer Kohlenwasserstoff: das Phenylacenaphtylmethan 1299
Konstitution des β-Phenylacenaphtylmethans und seiner Oxydationsprodukte: β-Benzylnaphtalsäure und β-Benzoylnaphtalsäure . . . 1300

Seite

Verbrennungswärmen des Triphenylmethyls und einiger Triphenylmethanderivate; der triboluminescierende Stammkohlenwasserstoff des Rosanilins 1301
Tri-p-tolylmethanderivate 1302, 1303
Triphenylmethyl 1304
Ditolylphenylmethylperoxyd, Chlortriphenylmethanderivate 1305
Eigenschaften des Triphenylmethyls 1306
Über Verbindungen der Stilbenreihe; Derivate des Biphenylendiphenylmethans 1307, 1308
Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan 1309
Über das sogenannte Hexaphenyläthan und die Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs; Derivate des Hexaphenyl-p-xylols 1310, 1311
Synthese eines neuen gelbgefärbten, aromatischen Kohlenwasserstoffs: Tribenzyldekacyklen (Tribenzyltrinaphtylenbenzol) und eines rotgefärbten Thiophenderivates: Dibenzyldinaphtylenthiophen . . . 1312
Schwere Teeröle; zur Chemie des Braunkohlenteers; Pyridinbasen im Braunkohlenteer 1313
Verfahren zur Herstellung wasserabstoßender und isolierender Schutzmittel 1314

Halogenderivate.

Über aromatische Verbindungen aus der hydroaromatischen Reihe: Einwirkung von Brom auf 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-Δ-2,4-dihydrobenzol 1314, 1315, 1316, 1317, 1318
Einfluß der Substitution im Kern auf die Oxydation der Seitenkette: Oxydation der Halogenderivate des Toluols 1319
Halogenderivate des Diphenyls und des Dihydroxydiphenyls 1320
Über geometrische Isomerie bei Derivaten des Diphenyläthylens; über das 9,10-Dichlor-, das 9,10-Dibromphenanthren und eine neue Bildungsweise des o-Dichlorbenzols 1321
Das Fluorbenzol und einige seiner Derivate 1322
Die Nitrierung des Fluorbenzols 1323
Gleichzeitige Bildung von isomeren Substitutionsprodukten des Benzols; Nitrierung der Dichlorbenzole 1324
Einfluß der Substitution im Kern auf die Oxydation der Seitenkette: Oxydation der Mono- und Dichlortoluole 1325
Die Chlorierung der Trichlortoluole in Gegenwart des Aluminiumquecksilberpaares und Struktur der Tetrachlortoluole . . 1326, 1327
Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion 1328
Einwirkung von Natriummethylat und seinen Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid; Dibromanthracentetrabromid 1329
Brom- und Bromnitroderivate des Phenanthrens 1330
β-Dibromphenanthren; Derivate des p-Jodazobenzols und des m-Chlorjodbenzols und des m-Dijodbenzols mit mehrwertigem Jod . . . 1331
Derivate des 2,3-Dimethyl-4'-jodazobenzols und des m-Bromjodbenzols mit mehrwertigem Jod 1332, 1333
Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzols 1334

Nitroderivate.

Magnesiumamalgam als Reduktionsmittel bei aromatischen Nitroverbindungen 1335
Gefrierpunkt des Nitrobenzols; Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Nitrobenzol; Kondensation zwischen aromatischen Nitrokörpern und Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen 1336
Nitrierung des o-Dichlorbenzols; Nitrierungsprodukte der isomeren Dichlorbenzole; aromatische Nitrokörper: Einwirkung von Cyankalium auf die drei Dinitrobenzole 1337
Tetrachlordinitrobenzol 1338

Seite

Einige Derivate des 1,3,5-Trijod-2,4-Dinitrobenzols 1339
Einige Derivate des Trichlortrinitrobenzols; Oxydation des o-Nitrotoluols 1340
Bedeutung des Kathodenmaterials für die Reduktion des m- und p-Nitrotoluols; Farbstoffe der Stilbengruppe 1341
Reduktion des 2,6-Dinitrotoluols mit Schwefelwasserstoff; über das Chlordinitrotoluol und ein neues Chlortrinitrotoluol 1342
Substitution der Halogene bei einigen Nitrohalogenkörpern 1343
Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Halogenverbindungen; Nitrierung des Tolyl-p-nitromethans 1344
Einwirkung von Cyankalium auf ω-Nitrostyrol; zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle: Verhalten der Nitrite einiger cyklischer Kohlenwasserstoffe 1345
Elektrochemische Reaktion einiger Nitrokörper der Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe 1346
Nitrierung des Anthracens 1347

Sulfin-, Sulfosäuren.

Einige Additionsreaktionen von Sulfinsäuren 1348
Stickstoffchloride, die zwei Halogenatome am Stickstoff gebunden enthalten 1349
Sulfonchloralkylamide; Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride 1350
Reinigung und Trennung von o- und p-Toluolsulfamid; Darstellung von chlorierten Benzylsulfosäuren; Einwirkung von Phenylhydrazin auf arylthiosulfonierte Acetessigester 1351
Tolylthiosulfonacetessigester, Naphtylthiosulfonacetessigester 1352

Aminoderivate.

Direkte Hydrierung des Anilins; Synthese des Cyklohexylamins und von zwei anderen neuen Aminen 1353
Direkte Hydrierung der Homologen des Anilins; Halogenderivate von ar-Tetrahydro-β-naphtylamin 1354
Reaktion zwischen ar-Tetrahydro-β-naphtylamin und Formaldehyd; Untersuchung der Substitutionsprodukte von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin; 4-Bromtetrahydro-α-naphtylamin und ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfonsäure 1355
Über cyklische Amine; die Stereochemie des Stickstoffs 1356
Die räumliche Konfiguration dreiwertiger Stickstoffverbindungen; über Verbindungen, die ein asymmetrisches Stickstoff- und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten; optisch-aktive Stickstoffverbindungen: d- und l-Phenylbenzylmethylammoniumsalze . 1357
Phenyldimethylallylammoniumverbindungen; die räumliche Anordnung der mit dem dreiwertigen Stickstoffatom verbundenen Gruppen 1358
Zur Stereoisomerie aromatischer Ammoniumsalze 1359
Die Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen Tolylammoniumsalze 1360, 1361, 1362
Einwirkung von Brom auf die halogenwasserstoffsauren Salze der aromatischen Amine 1363
Darstellung von Salzen der Sulfaminsäuren des Benzols und seiner Homologen und von Sulfaminsäuren (bzw. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester; Methyldiamidodiarylmethan-ω-sulfosäuren 1364
Gewinnung von Salzen n-dialkylierter Amidomethansulfosäuren; Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen 1365, 1366
Salzbildung von aromatischen Basen mit Dicarbonsäuren 1367
Molekulare Umlagerungen acylierter Amidooxyverbindungen 1368
Umlagerung acylierter Oxybasen mittels primärer Basen . . . 1369, 1370

Seite

Spaltung von Phenolestern durch organische Basen 1371
Kondensationsprodukte aus Pseudophenolen mit Dimethylanilin und analogen tertiären Basen 1372, 1373, 1374, 1375
Darstellung von Glycerinderivaten aromatischer Basen 1376
Darstellung von Nitroderivaten aromatischer Amine aus den entsprechenden Phtalimiden; Reaktionen für den mikrochemischen Nachweis organischer Basen; Anilin-Toluidinöle aus kaukasischer Naphta; Bildung der Chloraniline 1377
Jodierungsprodukte des m-Nitranilins; das Verhalten magnesiumorganischer Verbindungen zu Benzylidenanilin 1378
Die Additionsprodukte von Benzylidenanilin mit Acetessigester und Methylacetessigester; Kondensation der Phenole und der aromatischen Amine mit Benzylidenanilin; Bereitung von Mono- und Dimethylanilin; das ω-Cyandimethylanilin 1379
Additionsprodukte mit Dimethylanilin 1380
Das Absorptionsspektrum von p-Nitrosodimethylanilin; Umwandlung von Diphenylnitrosamin in p-Nitrosodiphenylamin und deren Geschwindigkeit 1381
Chlornitro- und Nitroderivate des 4-Oxy-2′,4′-dinitrodiphenylamins . 1382
Einige Amido- und Amidooxydiphenylamine 1383
Dimethyl-p-diamidodiphenylamin 1384
Äthylbenzylanilin und Derivate 1385, 1386
Darstellung von o-Amido-m-nitrobenzylsulfosäure; das p-Tolyltaurin; cis-π-Camphanate von d- und l-Hydrindamin *1387
Die Thionaphtamsäure von Piria und das Produkt der Einwirkung von Aminosulfosäure auf α-Naphtylamin; Darstellung von α-Amino-o-naphtalinsulfosäure und von 1,8-Chlornaphtylamin und dessen Sulfosäuren; über das N-α-Naphtylhydroxylamin . . 1388
Arylsubstituierte β-Naphtylamine und ihre Darstellung mittels der Sulfitreaktion 1389
Die Isomerie der Amidine der Naphtalinreihe 1390
Kondensation von β-Naphtol mit Formaldehyd und Ammoniak; eine neue Trennungsmethode racemischer Verbindungen 1391
Eine neue Isomerie bei Äthylenderivaten 1392

Anilinosäuren.

Darstellung von Phenylamidoacetonitril und dessen Verbindungen; Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und die Toluidine 1393
Reaktion von Bromdinitrobenzol auf Glycocoll 1394
Darstellung von p-Amidoformylphenylglycin aus Formylphenylglycin und von p-Amidoacetylphenylglycin aus Acetylphenylglycin; Iminoester und verwandte Verbindungen, die den substituierten Oxamestern entsprechen 1395

Anilide.

Wirkung von Natriumhypochlorit auf aromatische Sulfonamide . . . 1396
Sulfonphenylchloramide und Sulfontolylchloramide; Cyanbenzolsulfamide primärer Basen 1397
Einwirkung von PCl_3 auf einige primäre cyklische Amine beim Siedepunkt; Reduktion von PCl_3 unter Bildung von Phosphor; Phosphor-Stickstoffbasen vom Typus $(RNH)_3P=NR$ 1398
Das Orthophosphorsäureanilid und seine Homologen und über die Nichtexistenz der Verbindung $C_6H_5NH-P=(NC_6H_5)_2$; der Abbau einiger sekundärer cyklischer Amine; neue Darstellungsmethode der Anilide 1399
Reaktion der Säurechloride auf aromatische tertiäre Basen; Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle und Isonitrile 1400
Derivate hochsubstituierter Aniline 1401

Seite

Über Verkettungen: Umsetzungen des α-Brompropionsäurebenzylanilids und des Di-α-monobrompropionyläthylendiphenyldiamins . 1402
Umsetzungen der Di-α-brompropionyläthylenditolyldiamine 1403
Umsetzungen der Di-α-brompropionyläthylendinaphtyldiamine und der Di-α-monobrombutyryläthylendiaryldiamine 1404
Umsetzungen der Di-α-monobromisobutyryläthylendiaryldiamine . . . 1405
Umsetzungen der Di-α-monobromisovaleryläthylendiaryldiamine; Sauerstoffäther des Harnstoffs 1406
Aromatische Acylisoharnstoffäther 1407
Methylnitrobenzoylphenylisoharnstoff, Methylbenzoylisoharnstoff . . . 1408
Methylacetylphenylisoharnstoff, Methylcarbäthoxyisoharnstoff 1409
Kondensationsprodukte von Isoharnstoffäther 1410
Monojodphenylharnstoffe; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf trisubstituierte Harnstoffe 1411
Kondensation der Oxime mit Senfölen; Caproylthiocarbimid 1412
Persubstituierte Dithiobiurete 1413
Untersuchung und Synthese einiger symmetrischer cyklischer Thioureïde und der substituierten cyklischen Thiohydantoine 1414
Darstellung aromatisch substituierter Guanidine aus Cyanamid; Bromcyan und Hydroxylamin; aromatische Oxamid- und Carbamidderivate 1415
Geschwefelte Anilide der Oxalsäure und ihre Umwandlungsprodukte 1416
Darstellung substituierter Succinimide in wässeriger Lösung 1417
Amidochlorjodide; einige Thiodiacylanilide 1418
Einführung der Gruppen $-CH_2OH$ und $-CH_2-$ in einige primäre Amine der Benzolreihe und Darstellung von Verbindungen mit Imidcharakter 1419
Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumformanilid 1420
Zwei neue Reaktionen des Acetanilids; Nachweis und Reinheit von Antifebrin 1421

Diamine.

Nitroso-m-phenylendiamin; neue Base aus p-Phenylendiamin; Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins 1422, 1423
Einwirkung von Brom auf 2,6-Dibrom-p-phenylendiamin 1424
Ein Oxydationsprodukt des p-Toluylendiamins; Toluylendiaminsulfosäuren; chinoide Derivate der Benzidine 1425
Di- und Tetramethylbenzidin 1426
Konstitution des o-Tolidins; Tetraamidostilben 1427

Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

Darstellung von Cyklohexanol; Synthese einer Reihe von tertiären Alkoholen, abstammend vom Cyklohexanol 1428
Synthese verschiedener Alkohole der Reihe des Cyklohexans; eine linksdrehende Modifikation des Quercits 1429
Trennung der Phenole des Steinkohlenteers von den Neutralölen; Reduktion ungesättigter Phenoläther durch Natrium und Alkohol 1430, 1431
Einwirkung von salpetriger Säure auf einige gebromte Phenole . . 1432
Zur Titration des Phenols; Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation; einige Eigenschaften des Phenyläthers; Einwirkung sekundärer Basen auf die Phenolcarbonate; Einwirkung einer Spur gewisser Salze und der Ätzalkalien auf Kohlensäurediphenylester 1433
Kondensationsprodukte von Aldehyden der Fettreihe mit Phenol; Darstellung von o-Chlorphenol; Tetrachlorphenol und Pentachlorphenol 1434, 1435
Chlorierung von Phenylcarbonat in Gegenwart von Jod oder von Antimonchlorid; Bromierung der Phenole 1436

Seite
Einwirkung von Magnesium und magnesiumorganischen Verbindungen auf Bromphenetol; Isoform 1437
Kristallformen einiger Halogenverbindungen; Konstitution der aromatischen Purpursäuren: Purpuratreaktion bei den 2,4-Dinitrophenolen 1438
Purpuratreaktion bei den 2,6-Dinitrophenolen 1439
Chemische Wirkung des Lichtes auf eine wässerige Lösung von Pikrinsäure bei Gegenwart von Brom; Pikraminsäure 1440
Nitrierung des Oxymethyl(äthyl)chlor- und -bromnitrobenzols-1,3,6; Nitrierung des symmetrischen Dinitroanisols 1441
Darstellung von m-Kresol aus Rohkresol; Trennung von m- u. p-Kresol; Lysolanalyse 1442
Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen; Kresolbestimmung im Liquor Cresoli saponati; Einwirkung von Zinkchlorid auf Säureester von Phenolen: Acetokresole 1443
Über Toluoldiazoaminosulfat und die Einwirkung von Schwefelsäure auf p-Kresolmethyläther 1444
m-Trinitrokresol; das symmetrische Trinitroxylenol 1445
Einwirkung von Brom auf p-Oxydiphenylmethan 1446
Darstellung von p-Allylphenolalkyläthern; Phenoläther mit der Pseudoallylkette, $R.C(CH_3):CH_2$ 1447
Synthese des Estragols und anderer aromatischer Derivate mit ungesättigter Seitenkette; Anethol 1448
Anetholnitrosochlorid; Terpene und ätherische Öle: Additionsprodukte von N_2O_3 und von NOCl an ungesättigte Verbindungen 1449
Anisylphenylpropen 1450

Thiophenole.

Ein neues Reduktionsmittel für die Bereitung von Thiophenol . . . 1450
Aktivierung des Sauerstoffs: Autoxydation des Thiophenols; gemischte Phenylsulfide 1451

Aminophenole.

Molekulare Umlagerung der Aminophenylalkylcarbonate 1451, 1452, 1453
Elektrolytische Darstellung von p-Amidophenol und Derivaten; Darstellung von Amidophenol durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol; Einwirkung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure auf p-Amidophenole; Äthylsulfonderivate des p-Phenetidins und deren pharmakologische Bedeutung 1454
Neue Farbenreaktionen des Phenacetins; Ermittelung des Phenocolls in Vergiftungsfällen; die Methyl- und Äthyläther des p-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen . 1455
Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-Aminophenols und des 4-Aminophenols; Mononitroderivate des Aminophenols 1456
Darstellung der Amidophenolsulfosäure $OH:NH_2:SO_3H = 1:4:5$; neue Verwendung der sogenannten „Pyridinmethode" bei Acylierungen; Spaltung von Phenolestern durch organische Basen . . 1457
Darstellung einer m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure; die Acylierungen . 1458

Naphtole.

Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik; Prüfung des Benzoanaphtols; Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitrosoderivate des Naphtols 1459
Über 4,5- und 4,8-Nitrosonitro-1-naphtol 1460
Zur Geschichte der Naphtolsulfosäuren; Naphtolgelb; Darstellung von 1,4-Monoformylamidonaphtol; Diazosulfonaphtolsulfosäuren; über einige Azoderivate der $\beta\beta$- und $\alpha\alpha$-Dinaphtole 1461

Phenole mit 2 und mehr At. Sauerstoff.

Seite

Verhalten von 1,3-Dicarbonylverbindungen gegen Essigsäureanhydrid und die Acetylderivate des Dimethyl- und Phenyl-Hydroresorcins . . . 1462
Destillation von Guajacol mit Bleioxyd 1463
Merkwürdige Modifikationen von Nitrosoresorcinmonoalkyläthern; zwei Modifikationen des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers; Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther . . 1464
Darstellung des flüchtigen Nitroresorcins; Derivate des 2-Amido-5-äthoxyphenols 1465
Derivate des β-Amidoorcins; ein Oxydationsprodukt des Amidoorcinmonomethyläthers 1466
Vorkommen von Hydrochinon im Birnbaum; über zwei Homologe des Brenzcatechins; das Dichlormethendioxypropylbenzol und das Propylbrenzcatechincarbonat 1467
Die Pikrate ungesättigter Verbindungen; aromatische Propenverbindungen: Isoeugenoläther 1468
Derivate des Safrols und seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron 1469
Über 2,3-Dioxynaphtalin 1470
Darstellung einer Chlor-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure; Bildung und Spaltung von Diphenylmethanderivaten 1471
Nitroderivate des p-Diphenyloldimethylmethans 1472
p-Dioxystilbenpseudobromid, Stilbenchinon und Umwandlungsprodukte 1473
p-Diacetoxystilbendichlorid, p-Dioxytolan 1474
Darstellung von o-Dioxyverbindungen mehrkerniger Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden o-Chinonen; Pyrogallol 1475
Elektrolytische Oxydation von Phenolen; über die isomeren Pyrogalloläther 1476, 1477
Darstellung von Glycolsäuren des Pyrogallols und seiner Alkyläther; Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden 1478
Vorkommen von Phloroglucin in Pflanzen 1479
Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther; einige Derivate des Asarons 1480
Das Myristicin 1481
Das Maticoöl; Konstitution des Petersilienapiols und Dillapiols . . . 1482

Alkohole.

Über o-Amidobenzylalkohol und μ-Methylphenylpentoxazol 1483
Darstellung von Amidoderivaten der Oxybenzylalkohole bzw. deren Äther und Ester; das sekundäre Phenylnitroäthanol; Methylpiperonyläther 1484
Äthylpiperonyläther; Darstellung von Alkyläthern eines aromatischen Alkohols; Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohole 1485
Über die Amidoalkohole: Synthetische Ephedrine; das 4-Methoxyphenyläthylcarbinol 1486
Die Einwirkung von Natriummethylat und seinen Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid 1487
Über farblose Salze der Triphenyl- und Diphenylcarbinole; basische Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe 1488
Über basische Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe: Derivate des p-Diamidodiphenylmethans 1489
Reduktion des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen; Einwirkung von Triphenylcarbinol auf Hydroxylamin; Derivate des Triphenylmethans . . . 1490
Reaktionen in der Triphenylmethanreihe; das Stammcarbinol des Rosanilins und seine Isomeren 1491
Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäure und Darstellung von Diphenyl-p-tolylcarbinol 1492
o-m- und p-Tolyldiphenylcarbinol; Dibenzalaceton und Triphenylmethan 1493, 1494

Seite
Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe 1495
Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe; zur Umlagerung echter Farbbasen in Carbinolbasen und echter Farbstoffcyanide in Leukocyanide 1496
Zur Formel der basischen Triphenylmethanfarbstoffe; Oxyfuchsone . 1497
Über Triphenylmethanfarbstoffe 1498
Nomenklatur der Rosaniline; Tetraoxycyklohexanrosaniline, neue Kategorie von farblosen Derivaten 1499
Carbinolsalze und Cyklohexanrosaniline, Entfärbungserscheinungen . 1500
Thermochemischer Vergleich zwischen Rosanilinen und Leukanilinen; Konstitution der Rosanilinsalze und ihr Bildungsmechanismus . 1501
Mehrsäurige Salze der Rosaniline; Chlorwasserstoffverbindungen von Rosanilinsalzen, ihre Dissoziation, Thermochemie und Konstitution 1502
Ein farbloses Chlorhydrat des Rosanilins; ammoniakalische Additionsverbindungen von Rosanilin; eine rasche Unterscheidung von Rosanilin und Pararosanilin; Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure 1503
Alkaliechte Farbstoffe des Trimethylmethans 1504
Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen unter Verwendung von Dimethyl- und Diäthyl-p-toluidin; Darstellung von roten basischen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe; Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Kristallviolett; Tri-p-tolylcarbinol . 1505
Farbstoffe der Naphtyldiphenylmethan-, Dinaphtylphenylmethan- und Trinaphtylmethanreihen 1506, 1507
Darstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen; Spongosterin, eine cholesterinartige Substanz aus Suberites domnucula und seine angebliche Beziehung zum Lipochrom dieses Tieres 1508
Verhalten des Cholesterins gegen Licht; eine neue Reaktion auf Cholesterin 1509
Über Cholesterin 1510, 1511
Einige dem Cholesterin nahestehende Stoffe aus Bresk von Borneo . 1512
Ampelosterin und seine Derivate; über Lupeol aus der Rinde von Roucheria Griffithiana Planch. 1513
Arnisterin, ein Phytosterin von Arnica montana; Benzpinakon und β-Benzpinakolin 1514
Die Grignard-Reaktion in Anwendung auf Ester von Oxysäuren . 1515

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Das Nitril der Hexamethylencarbonsäure, das Amin $C_6H_{11}CH_2NH_2$ und seine Überführung in Suberylalkohol 1515
Darstellung von Cyklohexencarbonsäuren und deren Estern; Darstellung von Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester und der Cyklocitrylidenessigsäure und deren Derivate 1516
Esterifizierungen mittels Schwefelsäure; Addition von Jod und Kaliumjodid an organische, die Carbonylgruppe enthaltende Verbindungen 1517
Zur Alkylierung der Säureamide; acidylierte aminomethansulfosaure Salze und ihr Verhalten gegen Cyankalium 1518
Darstellung trialkylierter Amidine; Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile 1519
Alkylierte Aminoacetonitrile 1520
Dinitrile und Amylnitrit; Bildung von Salzen aus diorthosubstituierten Benzoësäuren mit organischen Basen 1521
Darstellung aromatischer Nitrosoverbindungen 1522
Nitrosozimtsäuren und ihre Ester; über gewisse Stickstoffverbindungen; Molekulargewichte der gelben Nitrosoverbindungen 1523
Prüfung der Benzoësäure auf Zimtsäure; elektrolytische Reduktion aromatischer Ester; Entalkylierung sekundärer Amine 1524
Isomerie bei Diphenylbenzenylaminoamidin und Phenylbenzenylphenylaminoamidin 1525
Benzamidosulfonsäure; Acylierung von Amiden 1526

Seite

Darstellung von Methylenhippursäure und von Methylen-m-nitrohippursäure; α-Amidosäuren 1527
Kondensation von Methylsalicylaldehyd und Glycocoll; Azlactone und ihre Umwandlungsprodukte 1528
Azlactone aus Zimtaldehyd bzw. Cuminol und Hippursäure; Azlactone aus Furfurol bzw. Salicylaldehyd und Hippursäure 1529
Über die bei der Kondensation von Oxybenzaldehyd bzw. Anisaldehyd und Hippursäure entstehenden Azlactone 1530
Kondensation der Brenztraubensäure mit Hippursäure; Verkettung von Amidosäuren 1531
Bildung von Glycylketten mit Hippurazid 1532, 1533
Einwirkung von Hippurazid auf α-Alanin 1534
Verkettung von α-Alanin und Glycin durch Benzoylalaninazid . . . 1535
Bildung von Asparaginsäureketten mit Hippurazid 1536
Hippurylasparaginsäure, Hippurylasparagylasparaginsäure 1537
Verkettung von Amidosäuren: Kettenbildung zwischen Hippurazid und β-Amino-α-oxypropionsäure und β-Aminobuttersäure . 1538, 1539
Hippuryl-γ-aminobuttersäure und Hippuryl-β-phenyl-α-alanin; Verhalten der Säureazide zu Harnstoff und Einwirkung von Phenylcarbaminsäureazid auf Glycocoll 1540
Phenylcarbaminamidoessigsäure; Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure 1541
Benzoylpentaglycylamidoessigsäure (γ-Säure) 1542
Dibenzoylchlorimid; Verfahren zur Chlorierung der Benzoësäure; Beziehung zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität; Drehung der Menthylester der isomeren Chlorbrombenzoësäuren 1543
Drehung der Menthylester der isomeren Jodbenzoësäuren; zum Nachweis des Saccharins in Getränken; eine neue lösliche Saccharinverbindung; Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Saccharine 1544, 1545
Verfahren zur Überführung von Anthranilodiessigsäure in Phenylglycin-o-carbonsäure bzw. Anthranilsäure; Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivate dieser Säure 1546
Über die Konstitution des Anthranils; Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil und o-Aminobenzaldehyd 1547
Nachweis des Anthranilsäure-Methylesters und über einige seiner Derivate; o-Amidobenzhydrazid und Derivate 1548
Einige aromatische Betaïne 1549
Verhalten aromatischer Betaïne gegen Natriumamalgam 1550
Diäthylanthranilsäure; Darstellung von ω-Sulfomethylanthranilsäure; Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure aus Sulfophenyl-o-carbonsäure; Darstellung von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure . 1551
Darstellung der Glycolsäureanilid-o-carbonsäure; Chloralaminverbindungen 1552
Darstellung von Diphenylamindicarbonsäuren 1553
Darstellung von halogensubstituierten Phenylglycin-o-carbonsäuren; m-Aminobenzonitril und einige Derivate desselben . . 1554, 1555, 1556
Überführung der aromatischen Amidocarbonsäureester in wasserlösliche kristallisierte Verbindungen; Darstellung aromatischer Amidocarbonsäureester mit Phenylsulfosäuren und mit Benzolsulfosäuren; Darstellung wässeriger Lösungen aromatischer Amidocarbonsäureester 1557
Übertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf stickstoffhaltige Benzolderivate; Darstellung von Alkylestern der 3,4-Diaminobenzoësäure; Einwirkung von Persulfaten auf aromatische Nitrile 1558
Synthese von Polypeptiden; Derivate des Phenylalanins . . . 1559, 1560
Synthese von aromatischen Fettsäuren mit Hilfe von Lactonen; Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch-aktiver Substanzen 1561

Seite

Die Tertiärbutyltoluylsäure; Isozimtsäure; Einfluß von Radiumstrahlungen auf labile Stereoisomere; Umwandlung der β-Aminoamide in β-Ketonamide 1562
β-Methylzimtsäuren; Phenylisocrotonsäureanhydrid 1563
Diazoessigester und Systeme mit konjugierten Doppelbindungen; Additionen an Systeme konjugierter Kohlenstoffverbindungen 1564

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Darstellung von Oxycyklohexancarbonsäuren und Oxycyklohexancarbinolen; δ-Ketohexahydrobenzoësäure 1565
Einige Wismutverbindungen mit den Oxybenzoësäuren; das normale Vorkommen von Salicylsäure in einer gewissen Anzahl von Pflanzen aus der Familie der Violaceen, in der Ringelblume, in den Kirschen und Vogelkirschen 1566
Mechanismus der Synthese der Salicylsäure; Nachweis und kolorimetrische Bestimmungen der Salicylsäure; Eisenverbindungen der Salicylsäure; Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung auf Salicylsäure und Salicylaldehyd 1567
Einige neue Salolderivate; Einwirkung von Salicylsäure auf Terpentinöl 1568
Darstellung von Phenyläthersalicylsäure, von Phenyläther-o-carbonsäure, von Alphylthiosalicylsäuren und von Anisoylperoxyd; zwei neue Phenoxybenzoësäuren 1569
Esterifizierung von r-Mandelsäure mit Menthol und Borneol; Darstellung von Dialkylphtaliden; Vorkommen von Tyrosin in den Beeren des Flieders (Sambucus nigra L.) 1570
Beziehungen des Nierenchromogens zu dem Tyrosin; isomere Ester von o-Aldehydsäuren; Studien über asymmetrische Synthese: Reduktion von Benzoylameisensäure-Menthylester und Einwirkung von Magnesiumalkylhalogeniden auf denselben 1571
Polymere Cumarsäure; Konstitution der Cumarinsäure; α-Ketonsäuren und ihre Umwandlungen 1572
α-Oxolactone und ihre Umwandlungsprodukte: Über α-Oxo-β-benzyl-γ-phenyl-, α-Oxo-$\beta\gamma$-diphenyl- und α-Oxo-β-nitrophenyl-γ-phenylbutyrolacton 1573
Zwei stereoisomere α-Oxo-β-p-isopropylphenyl-γ-phenylbutyrolactone und ihre Umwandlungsprodukte 1574
Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit Piperonal, Zimtaldehyd und Furfurol 1575
α-Oxo-β-phenyl-γ-methoxyphenylbutyrolacton und seine Umwandlungsprodukte 1576
α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton und seine Umwandlungsprodukte 1577
Kondensation der Acetylenester mit den Alkoholen und Synthese von β-Acetalestern; neue Synthesen mit Hilfe von Molekülen, welche die Methylengruppe in Verbindung mit einem oder zwei negativen Radikalen enthalten und Einwirkung von Epichlorhydrin und Epibromhydrin auf die Natriumverbindungen der Benzoylessigester und des Cyancamphers 1578
o-Nitrobenzoylessigsäure 1579
Reduktionsprodukte des 2,4-Dinitrophenylacetessigesters 1580
Reaktionsmechanismus bei der Umlagerung der $\beta\gamma$-ungesättigten α-Hydroxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren; Umwandlung der Cinnamylidenbrenztraubensäure in δ-Benzallävulinsäure . . 1581
Esterifizierung der Benzilsäure und der Mandelsäure; Kondensation von Benzilsäuren mit Phenolen 1582
o-Benzoylbenzoësäure; isomere Ester aromatischer Ketonsäuren . . . 1583
α-Phenyl-o-oxyzimtsäurenitril und α-Phenylcumarin; Einwirkung von Anhydriden auf Organomagnesiumbromide: Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf α-Naphtylmagnesiumbromid 1584
Isomere-o-Ketonsäureester 1585

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Seite

Synthetische Versuche über Cyklooctanderivate; Primulacampher . . 1586
Wismutprotokatechusäure; Bildung des Protokatechusäureanilids; Konstitution der Orsellinsäure 1587
Derivate des Amidoorsellinsäure-Äthylesters, ein Beitrag zur Bildung der Lackmusfarbstoffe; aktive p-Methoxymandelsäuren 1588
Einführung von Stickstoff in die Santoninmolekel und das physiologische Verhalten einiger Santoninstoffe; über Santonsäure . . . 1589
Kristallform einiger optisch-aktiven Verbindungen und speziell einer teilweise racemischen und aktiven Verbindung; Verbindungen von Wismut mit Phtalsäure und Mellithsäure und das pyrophorische Wismut; einige Phtalylderivate der α-Aminopropionsäure 1590
Wechselwirkung zwischen Phtalsäureanhydrid und aromatischen Diaminen; Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Phtalimide 1591
Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Phtalimid und Phenylphtalimid; Konstitution der Phtaleïnsalze; Konstitution des Phenolphtaleïns; Chemismus der Wirkung belichteter Eosinlösung auf oxydable Substanzen 1592
Das 3-Aminophtalanil; Phenylmalonsäurenitril; über Benzoylbrenztraubensäureester und seine Derivate 1593
Spaltungsprodukte des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters 1594, 1595
Konfigurationsbestimmung der beiden stereoisomeren Methylphenylitaconsäuren; über die beiden isomeren Hydrocinnamylidenmalonsäuren; Addition von sauren Sulfiten an Cinnamylidenmalonsäure 1596
Über ungesättigte Verbindungen 1597
Die kondensierende Einwirkung des Kaliumpersulfats auf die Toluylsäuren 1598
Halogensubstitutionsprodukte der α- und γ-Truxillsäuren 1599
Butadiëndicarbonsäuren 1600
Die farbigen Anhydride der Butadiën-$\beta\gamma$-dicarbonsäuren und ihr Verhalten gegen Licht und Wärme 1601
Die Dibenzalbernsteinsäure 1602
Thermochemie des Dibenzalbernsteinsäureanhydrids; einige Triarylbutadiëndicarbonsäuren 1603
Bildung stereoisomerer Butandicarbonsäuren; Chrysodiphensäure . . 1604

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff.

Bestimmung der Gallusgerbsäure und Gallussäure; zur Kenntnis und Wertbestimmung des Tannins 1605
Konstitution der Phtalonmethylestersäure; nitrobenzylierte Acetondicarbonsäureester; 1,5-Diketone 1606
Zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen: über desmotropisomere cyklische β-Ketonsäureester 1607
Synthese von Benzolabkömmlingen aus Glutaconsäureester 1608
Stellungsisomerie und optische Aktivität: Die Methyl- und Äthylester der Di-o-, -m- und -p-nitrobenzoylweinsäure 1609
Kondensation der Cochenillesäure mit Bernsteinsäure 1610

Aldehyde.

Hexahydro-m-toluylaldehyd 1610
Synthese aromatischer Aldehyde; allgemeine Methode zur Synthese von Aldehyden; Verfahren zur Reindarstellung wasserunlöslicher Aldehyde der aromatischen Reihe; Charakteristik der aromatischen Aldehyde und Ketone 1611
Einwirkung von Schwefelstickstoff auf organische Substanzen 1612
Kondensierende Wirkung organischer Basen; Kondensation aliphatischer Nitrokörper mit aromatischen Aldehyden durch organische Basen 1613

Seite

Neue allgemeine Aldehydreaktion; Einwirkung von Oxalessigäther auf aromatische Aldehyde in Gegenwart von β-Naphtylamin . . 1614
Eine dritte Modifikation bei Aldoximen; Verhalten von N-Alkylaldoximen gegen Benzolsulfonchlorid, Phtalylchlorid und Pikrylchlorid; Einwirkung von Oxalessigsäureäther auf Benzaldehyd in Gegenwart von primären Aminen 1615
Kondensationsprodukte der o-, m- und p-Nitrobenzaldehyde 1616
Das Kondensationsprodukt von o-Nitrobenzaldehyd mit Phenol in Gegenwart von Salzsäure 1617
Über p-substituierte o-Nitrobenzaldehyde 1618
Die isomeren m-Nitrobenzaldoxime; Darstellung der p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde; über substituierte Benzaldehyde: o-Chlor-m-nitrobenzaldehyd und Dimethyl-o-amidobenzaldehyd 1619
Darstellung von Sulfosäuren des Benzaldehyds aus Toluolsulfosäuren 1620
Herstellung von Alkylaminobenzaldehyden 1621
p-Dimethylaminobenzaldehyd 1622
Nitro-p-dimethylaminobenzaldehyd und einige seiner Abkömmlinge; die Gattermannsche Reaktion zur Synthese aromatischer Aldehyde und Anwendung auf Xylol 1623
Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonester und Acetylaceton; Umlagerung von O-Acylverbindungen in N-Derivate; Phenylhydrazone einiger aromatischer Oxyaldehyde 1624, 1625
Acylierung von Verbindungen mit gemischten Funktionen 1626
Kondensationen von Salicylaldehyd und β-Oxy-α-naphtaldehyd mit Acetondicarbonsäure 1627
Kondensationen von Salicylaldehyd mit Cyanessigester, Benzoylessigester und Acetylaceton 1628
Über die oxydierende Chlorierung des o- und des p-Oxybenzaldehyds; Chlorierung des Salicylaldehyds 1629
m-Chlor-p-oxybenzaldehyd; β-Oxynaphtaldehyd 1630
Kondensationen von β-Oxy-α-naphtaldehyd mit Acetessigester und Analogen 1631
Kondensation des Cyanessigesters mit einigen aromatischen Dioxyaldehyden 1632
Darstellung von Vanillin und analogen, eine freie Phenolgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyden; Vorkommen von Vanillin; Kondensation von Vanillin mit Acetessigester und Analogen . . 1633
Heliotropinhaltige Vanille; Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Piperonal 1634
Methylpiperonyläther; Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Piperonal und neue Synthese des Isosafrols 1635
Kondensationen des Piperonylacroleïns und des Piperonals 1636

Ketone.

Reduktionsprodukte des αβ-Dimethylanhydracetonbenzils und Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit Ketonen 1637
Über Terpene und ätherische Öle: Ein neuer Fall von optischer Isomerie und zur Kenntnis des 1,3-Methylcyklohexanons 1638
Oxydation des β-Methylcyklohexanons; über Isoxime 1639
Anlagerung von Acetessigester an Methylcyklohexenon; Δ_2-Keto-R-hexenderivate 1640
Umwandlung von Carvon und Eucarvon in Carvacrol und die Schnelligkeit dieser Umwandlung; Anlagerung von Acetessigester an Carvon 1641
Additionsverbindungen von ungesättigten cyklischen Ketonen mit Cyanwasserstoff; die kondensierende Wirkung organischer Basen 1642
Chemisch reines α- und β-Jonon, ihre Trennung und ihre Disulfidverbindungen 1643, 1644
Hydrierung aromatischer Ketone durch reduziertes Nickel und neue Methode zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe; Reduktion der Ketone; Verbindungen ungesättigter Ketone mit Metallchloriden 1645

Seite

Die Beckmannsche Umlagerung: Umwandlung von Acetophenonoxim in Acetanilid und deren Geschwindigkeit; Umwandlung von Isonitrosoacetophenonnatrium in Natriumbenzoat und Cyanwasserstoffsäure 1646
Kondensation von Acetophenon mit Malonester 1647, 1648
Verhalten des p-Aminoacetophenons gegen Aldehyde; intramolekulare Umlagerung bei Derivaten von aromatischen Aminoketonen . . 1649
Acetochloraminoacetophenon und -benzophenon 1650
Darstellung von Aminoacetobrenzcatechin und von Alkylaminoacetobrenzcatechin; Verfahren zur Darstellung und zum Löslichmachen von o-Nitrophenylmilchsäureketon; neue Kondensationen von o-Aldehydocarbonsäuren mit Ketonen 1651
Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzophenonoxim; einige Nitrohalogenderivate von Benzophenon 1652
Tetramino- und Diaminotetranitrobenzophenon 1653
Nitrohalogen- und Nitroaminobenzophenone; isomere Veränderung von Diacylaniliden in Acylaminoketone: Umwandlung der Dibenzoyltoluidine in die isomeren Benzoylaminomethylbenzophenone 1654
Einige Reaktionen des Benzoins 1655
Darstellung des Dibenzoylketons 1656
Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Dibenzylketon; aromatische Ketone 1657
Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone und die Umwandlung von Thiopinakonen in Kohlenwasserstoffe 1658
Einige Derivate des Tetramethyldiamidophenyloxanthranols 1659
Alkyloxanthranole; Reaktionen, die auf der Addition von CNH an Kohlenstoffverbindungen beruhen: Addition von Cyanwasserstoff an Benzylidenacetophenon 1660
Einwirkung von Blausäure auf Benzylidenacetophenon 1661
Acetylenketone 1662
Über das 2'-Oxy-5'-acetaminobenzalacetophenon; über Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons (Diphenyl-1-methylpropenons-3) . . 1663
Über die Wasserabspaltung von α-Isodypnopinakolin 1664
Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyklopentans; Salzsäureadditionsprodukte des Dibenzalacetons 1665
Addition von Säuren an αβ-ungesättigte Ketone 1666
Dibenzalaceton und Triphenylmethan 1667
Reduktion des α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims 1668
Bemerkung zu einer Mitteilung von C. Graebe über ein Benzoylacenaphten; Benzoylfluoren und Reten 1669

Di- und Triketone.

Kondensation von Aldehyden mit Diketohexamethylen und von Acetylenketonen mit Alkoholen und Phenolen 1670
Desmotropie halogensubstituierter saurer Methylengruppen in der Diketohydrindenreihe; Einwirkung von organischen Basen auf olefinische Ketonverbindungen 1671
Additionsprodukte von Benzylidenacetylaceton 1672
Olefin-Ketonverbindungen 1673
Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf α-Ketonsäuren und auf 1,2-Diketone; Beckmannsche Umlagerung durch Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Alkali oder Pyridin 1674
Zur Kenntnis der β-Diketone 1675
Einwirkung nitroser Gase auf 1,3-Diketone 1676
Dibenzoyldiazomethan; p-Nitrodibenzoylmethan 1677
Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons 1678
Darstellung und Eigenschaften des Phtalylbenzoylacetons 1679
Eine neue Kondensationsreaktion des Phtalylbenzoylacetons 1680
α-Benzoyl-β-trimethacetylstyrol 1681, 1682

Seite

Isomere Umwandlung von Diacylaniliden in Acylaminoketone: Umwandlung von Dibenzoylaminobenzophenon in 1-Benzoylamino-2,4-dibenzoylbenzol; Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol 1683
Bildung von β-Acetyl-$\alpha\gamma$-diketohydrinden durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Acetylaceton; zur Kenntnis der Disulfone: Über schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone 1684
Darstellung aromatischer Sulfone 1685

Chinone.

Über o-Chinon; gewisse Additionsprodukte, die sich vom o-Benzochinon ableiten 1686
Chinonsulfosäure 1687
Chinondiimid; Imine des Chinons 1688
Konstitution der Phenochinone, Thiophenochinone und Chinhydrone . 1689
Dithiophenylchinone, Dithiophenylhydrochinone, Trithiophenylchinon 1690
Dithiobenzylchinon, Dithioalkylchinone, Dithiophenyltoluchinon . . . 1691
Über Synthesen dialkylierter Dioxychinone durch Ringschluß; das Phenylbenzochinon und einige Derivate des Biphenyls 1692
Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen; Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Anthrachinon und Dihydrür vom symmetrischen γ-dihydroxylierten, γ-diphenylierten Anthracen 1693
β-Substitutionsprodukte des Anthrachinons 1694
Anthrachinon-α-sulfosäuren 1695
Darstellung und Geschichte von Anthrachinon-α-monosulfosäure; Darstellung von 1,5- und 1,8-Nitroamidoanthrachinon; Nitramine der Anthrachinonreihe 1696, 1697
Darstellung von Nitronitraminen bzw. Nitraminen der Anthrachinonreihe; Verfahren zur Abspaltung der an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppe(n) aus Nitraminen der Anthrachinonreihe; Bromierung des 1,5-Diamidoanthrachinons 1698
Das 2,3-Diaminoanthrachinon und einige Azine der Anthrachinonreihe; Konstitution des Dibrom-1,5-diamidoanthrachinons . . . 1699
Verhalten der Nitramingruppe bei der Einwirkung aromatischer Basen auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoanthrachinon 1700
Darstellung von am Stickstoff methylierten Amidoanthrachinonen und von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten; einige Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe 1701
Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon oder dessen nicht hydroxylierte Derivate; Darstellung von Leukooxyanthrachinonen, von Chlorderivaten der nicht färbenden β-Oxyanthrachinone und von 4-Nitroalizarin-2-alkyläthern 1702
Darstellung von Monoamido- und Monooxyanthrachinon und von Halogenderivaten derselben; Darstellung von 1,5- bzw. 1,8-Amidooxyanthrachinon; Verfahren zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone; Darstellung von p-Amidooxyanthrachinon und von p-Alkylamidooxyanthrachinonen, sowie von p-Amidooxyanthrachinonsulfosäuren; einige neue Anthracenfarbstoffe . . 1703
Darstellung von Anthracenfarbstoffen 1704
Darstellung von Kondensationsprodukten aus Anthrachinon-β-sulfosäure und primären aromatischen Aminen; Darstellung blauer halogenhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe; Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbkörper der Anthracenreihe 1705
Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffsulfosäuren der Anthracenreihe, von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe, von Polyoxyanthrachinonchinolinen, von sauerfärbenden Farbstoffen der Anthracenreihe, einer neuen Purpurin-α-sulfosäure und von Anthrachrysondialkyläthern 1706
Über eine auffallende Labilität der Amidogruppe; Darstellung von Acidylderivaten der Rufigallussäurealkyläther; die Oxymethylanthrachinondrogen und ihre Wertbestimmung 1707

Seite

Über den Rhabarber und seine Stammpflanze: Untersuchung der Rhizome und Wurzeln von in Bern kultivierten Rheumarten (Rheum palmatum β-tanguticum und Rheum officinale Baillon) . 1708
Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe; Untersuchungen in der Phenanthrenreihe; Kondensationen von Phenanthrenchinon mit Ketonverbindungen; Bromderivate des Phenanthrenchinons; das Phenanthrenchinondibromid 1709
Das 2-Bromphenanthrenchinon und seine Abkömmlinge 1710
Das 3-Brom- und das 2,7-Dibromphenanthrenchinon und deren Abkömmlinge; die Halogenderivate von Naphtacenchinon 1711

Campherarten.

Der Verlauf der Dehydratation des Menthols 1712
Kritische Studien über die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Menthol 1713
Die vier optisch-isomeren l-Menthylamine und ihre Salze 1714
Optisch-aktive Carbimide; Bornylcarbimid 1715
Über ein Isomeres des Borneols, Campholenol und einige Campholenderivate 1716, 1717
Die Xanthogenreaktion und ihre Anwendung in der Terpen- und Camphenreihe 1718
Thujen, Isothujen, β-Thujen, Thujomenthen 1719
Bornylxanthogensäure, Bornylen 1720
Zur Methodik der Darstellung der Xanthogenverbindungen; zur Synthese der Terpene: Synthese des Terpinhydrats, inaktiven Terpineols und Dipentens 1721
Synthese der Terpineole 1722
Herstellung künstlicher Blumengerüche; Reduktion des Cineols; Inversionsgeschwindigkeit des Menthons 1723
Zum Studium der Menthone 1724
Isomere Benzylidenmenthone 1725
Neue Darstellung von Alkyl- und Alkylidenderivaten cyklischer Ketone und ihre Anwendung zur Darstellung von Alkylmenthonen 1726
Menthon, Campherphoron und Pinophoron 1727
Über Campherphoron und dessen Spaltung 1728
Campherphoron 1729
Zur Geschichte der Konstitutionsfrage des Camphers; Untersuchungen in der Camphergruppe 1730
o-Jodcampher, Bromformylcampher 1731
Studien in der Camphanreihe: Isonitrosocampher 1732
Löslichkeit als Mittel zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse von dynamischen Isomeren: Gleichgewicht zwischen normalen und Pseudonitroderivaten des Camphers; Äthylidencampher, Äthylhomocamphersäure; metallorganische Synthesen der Acylcampher 1733
Entstehung der Acylcampher 1734
Chemische und physikalische Eigenschaften und Konstitution der Acylcampher 1735
Neue Methoden der Bildung von Oxymethylenverbindungen 1736
Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf Campherderivate; metallorganische Synthesen in der Camphergruppe 1737
Zersetzung von Nitroverbindungen 1738
Physikochemische Untersuchungen der Camphocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze 1739, 1740
Physiologisches Verhalten einiger Campherderivate 1741
Anhydro-Hydroxylamine ungesättigter Ketone 1742
α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin; Umwandlungsprodukte des Pulegonhydroxylamins; Verbindungen der Thujonreihe 1743
Derivate des Thujons 1744
Darstellung eines wohlriechenden Sesquiterpenalkohols 1745
Darstellung synthetischer Blumengerüche 1746

Terpene.

Seite

Über Stickstoffverbindungen der Menthanreihe 1746
Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Pinen 1747
Limonennitrosocyanid; Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen; Oxydation von Camphen 1748
Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf l-Nitrocamphen 1749
Über Phellandren 1750
Umwandlungen von Phellandrennitrit 1751
Über Thujylderivate 1752
Zur Geschichte der bicyklischen Thujene 1753
Einwirkung von Formaldehyd auf die Sesquiterpene 1754

Ätherische Öle. Kautschuk.

Bildung der Terpenverbindungen in den chlorophyllhaltigen Organen; Bildung und Verteilung des ätherischen Öles in einer einjährigen Pflanze 1754
Über ätherische Öle 1755, 1756, 1757, 1758, 1759
Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle) 1760
Wertbestimmung ätherischer Öle; Prüfung mit Schwefelsäure, angewendet zum Nachweis von ätherischen Ölen 1761
Bestandteile des ätherischen Öles von Amorpha Fruticosa; ätherisches Öl von Artemisia herba alba; Bergamottöl und einige andere Öle der Citrusreihe; das ätherische Boldoöl 1762
Darstellung von künstlichem Cassiaöl; Verfälschungen im Citronellöl und Citronenöl; Bestimmung der Verseifungszahl und des Trockenrückstandes (auf dem Wasserbade) von Citronenöl 1763
Bestimmung des Citrals in ätherischen Ölen; Darstellung und Prüfung von Citronensaft; über Oleum Pini silvestris und Oleum Pini Strobi; das ätherische Öl der sibirischen Fichte 1764
Die kristallinischen Produkte des ätherischen Öles der sibirischen Fichte; amerikanisches Fichtenteeröl; vergleichende Untersuchungen über Geraniumöle von Cannes 1765
Vorkommen von Dihydrocuminalkohol im Gingergrasöl; neue algerische Öle; ätherisches Jasminblütenöl 1766
Zusammensetzung des destillierten Limettöls und ein neues Sesquiterpen; Zusammensetzung des ätherischen Lorbeerblätteröles, auch von kalifornischem 1767
Derivate des Umbellulons; Bildung und Verteilung einiger organischer Substanzen im Mandarinenbaum 1768
Löslichkeit von künstlichem Moschus; ätherisches Öl von Monarda citriodora; Brechungsindex des Nelkenöls; südamerikanisches Orangenöl; Zusammensetzung des Patschouliöls; neue im Rosenöl vorkommende Verbindungen 1769
Zur Analyse des Rosenöls; die Jodabsorption als ein Mittel zur Prüfung des Rosenöls 1770
Zur Prüfung von Santalol, Sandelholzöl und verwandten Ölen; Beobachtungen über das durch trockene Destillation erhaltene Terpentinöl 1771
Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel; die reciproke Löslichkeit von Terpentinöl in wässerigem Alkohol; Bestimmung der Jodzahl von Terpentinen; technische Analyse von Terpentinölen und eine neue Methode für den Nachweis der Verfälschung mit Petroleum und Kienöl 1772
Untersuchung von Terpentinöl 1773
Phosphorwirkung auf Terpentinöl; Sprengstoff des Sprengeltypus; ätherisches Öl aus dem Holze von Thuja articulata; die Phenolreaktion von Jacquemin und ihre Anwendung zum Nachweis von Nelkenöl im Zimtöl 1774

Seite

Herkommen und Chemie des Kautschuks; über die Milch und die Ursache der Koagulation des Milchsaftes von Castilloa elastica . 1775
Guttapercha und Kautschuk von den Philippinen 1776
Vorkommen von Zimtsäureestern in einigen Guttaperchasorten; Konstitution der Guttaperchaharze; sauerstoffhaltige Kautschukarten 1777
Identifizierung von Guttapercha und anderen Gummisorten mit Hilfe ihrer Harze; Untersuchung der Kautschukarten, insbesondere der Latexarten in Sizilien 1778
Abbau des Parakautschuks mittels Ozon 1779
Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen cyklischen Kohlenwasserstoff; der pyrogene Zerfall des Kautschuks und über die Produkte der trockenen Destillation des Kautschuks 1780
Verhalten des Kautschuks gegen Metalle; Schwefel in Kautschukwaren; Bleiglätte und Vulkanisation 1781
Der Vulkanisationskoëffizient; Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha u. dgl.; Berechnung von Kautschukanalysen; Untersuchung des Rohkautschuks 1782
Verhalten des Kautschuks gegen einige Lösungsmittel und über Rohkautschukuntersuchung 1783
Handelsanalyse von Kautschukwaren; Wertbestimmung des Kautschuks 1784
Kautschuk- und Guttaperchaanalyse, Schwefelbestimmung in Kautschukwaren 1785
Die Webersche Methode zur direkten Bestimmung des Kautschuks in Kautschukwaren und Rohkautschuk 1786
Zur Unterscheidung einiger Gummisorten des Handels 1787

Harze.

Löslichkeit einiger Harzbalsame in gewissen Lösungsmitteln unter Bezugnahme auf die Vorschriften des D. A. B. IV; Wertbestimmung von Gummiharzen, Harzen und Balsamen; Studien über Lacke 1787
Über die Sekrete: Über einige in karthaginiensischen Sarkophagen gefundene Harze und über das Caricari-Elemi 1788
Über das Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana; über die Harze der Elemigruppe 1789
Säurezahl des Kolophoniums und Destillation desselben mit Zinkstaub 1790
Harzsäuren der Koniferen: Konstitution der Abietinsäure 1791
Herstellung leicht und haltbar emulgierender, wasserlöslicher ätherischer Öle und leicht und haltbar emulgierender Harzöle; über den surinamischen Copaivabalsam; Ladanum; über den Mastix . 1792
Bestandteile des weißen Perubalsams; über das Scammonin 1793
Über die Sekrete: Über Tacamahaca-Elemi 1794
Das echte Tacamahac des Handels 1795

Theorie der Farbstoffe. Teerfarbstoffe unbekannter Konstitution. Natürlich vorkommende Farbstoffe. Theorie des Färbens. Färberei. Druckerei. Bleicherei.

Theorie der Farbstoffe; die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden; Herstellung benzin- und fettlöslicher Farbstoffe; Anwendung von Anilin zur Gehaltsbestimmung von Anilinfarben; eine neue sogenannte L-Reaktion 1796
Einige neue Farbstoffe; Fluorazone, eine neue Gruppe von Farbstoffen, die durch Zersetzung der Amidoazofarbstoffe beim Zusammenschmelzen mit Resorcin entstehen; Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe 1797
Die Nilblaubase als Reagens auf die Kohlensäure der Luft und die Einwirkung von Farbsäuren auf Cellulose, Alkohol und Aceton mit Beiträgen zur Theorie der histologischen Färbungen; Färbung mit Farbstoffen, die sich von der Sulfanilsäure ableiten; Fortschritte in der Chemie der natürlichen Farbstoffe; die in

Seite

der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe und ihre Wertbestimmung 1798

Über einige natürliche Farbstoffe; der Farbstoff der Blumen von Butea frondosa 1799

Zur Geschichte der Entdeckung der chemischen Verwandtschaft von Chlorophyll und Blutfarbstoff; das dem Chlorophyll gewöhnlich zugeschriebene Spektrum und seine Beziehung zu dem Spektrum lebender grüner Gewebe; Wahrscheinlichkeit der Identität des Phylloerythrins und Cholehämatins; das angebliche Chlorophyll der Seide 1800

Verfahren, um Curcuma im Rhabarber zu erkennen; Nachweis von Curcuma; Modifikation der Gmelinschen Reaktion zum Nachweis des Gallenfarbstoffs, Gallo- und Resoflavin; Brasilin und Hämatoxylin 1801

Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons; Produkte der reduzierenden Acetylierung des Brasileïns; Dinitrotetramethylhämatoxylon; Hämateïn und Hämalaun 1802

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus dem Farbstoffe des Blauholzes und Formaldehyd; Reaktion auf Orlean; über einen braunen Algenfarbstoff; Farbstoffe von Rosa gallica . 1803

Zur Theorie des Färbevorganges: Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser; Verhalten der Wollfaser gegen einige saure Farbstoffe 1804

Zur Theorie des Färbens; Verhalten der Textilfasern zu Teerfarbstoffen; Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten 1805

Verfahren zum Durchfärben natürlicher kristallinischer Steine wie Marmor; über neue Beziehungen der Beizenfarbstoffe zu ihren Befestigungsmitteln auf der Faser; Beziehung zwischen der chemischen Konstitution organischer Farbstoffe und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen 1806

Zur Kenntnis der Färbereiprozesse: Die zinnökonomische Frage und die repetierte Zinnbeizung; Basizität, Basizitätszahl und ihre Rolle bei der primären Metallbeizung 1807

Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung 1808

Reduktionsvermögen der Hilfsbeizen; Beizen mit seltenen Erden; Analyse von Appreturen 1809

Nachweis von Gallusgerbsäure auf der Faser; Ameisensäure in der Lederfärberei; Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl.; Seide und Wolle als Farbstoffbildner 1810

Anwendungsarten der Viscose im Zeugdruck; über das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle und dessen Ursachen; Wirkung des Mercerisierens auf die Affinität zu Farbstoffen 1811

Glanz, Färbeeigenschaften und strukturelle Änderungen, welche durch die Behandlung von Baumwolle mit Mercerisierungs- und anderen Flüssigkeiten hervorgerufen werden; Färben mit Schwefelfarbstoffen in der Küpe; Bedrucken von Geweben mit Schwefelfarbstoffen; Erzeugung von Weiß- und Buntreserven auf pflanzlichen Gespinsten oder Geweben für Farbstoffe, besonders Schwefelfarben 1812

Darstellung weißer und farbiger Reserven; Verfahren zum Appretieren und gleichzeitigen Färben von rohen, gesponnenen oder gewebten Gespinstfasern; Erzeugung verschiedenfarbiger Effekte auf eintönig gefärbten Spitzen; Herstellung zweifarbiger Effekte auf Strohgeflechten; Nachweis der Beschwerung der Seide . . . 1813

Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu chargierter Seide; Verfahren zum Feuersichermachen von Baumwolle, baumwollenen Gespinsten oder Geweben; Verfahren zum Behandeln von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinsten oder Geweben; Verfahren zum Bleichen von vegetabilischen Faserstoffen; Bleichen von Fasern, Gespinsten und Geweben in geschlossenen Kesseln . . . 1814

Seite

Rotten und Entbasten von pflanzlichen Gespinstfasern; Gründe für die Veränderung der Gewebe bei der Desinfektion in der Dampfkammer und durch schweflige Säure 1815

Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution. Gerbstoffe.

Flechtenstoffe 1815
Zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile 1816, 1817
Ein neuer Giftstoff; Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreich; die Cyklogallipharsäure, eine neue in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure 1818
Galbanumsäure 1819
Über die Gymnemablätter; über die Wurzel von Heteropteris pauciflora Juss., eine neue Verfälschung der Ipecacuanha; über ein hochmolekulares Kohlehydrat aus der Wurzel Heteropteris pauciflora; das Lactucon 1820
Erythrin aus Orseilleflechten 1821
Die Lecanorsäure aus Orseilleflechten; über einige Orseilleflechten und deren Chromogene 1822
Über die Katechine; Gerbstoff des Gerstenkorns; über ein Copalharz und neues Kino, von denen das erstere aus den Früchten, das zweite aus der Rinde von Dipteryx odorata Willd. gewonnen wird; Konstitution der Kinogerbsäure; Verwendbarkeit der Mangrovenrinde als Gerbmaterial; zur Technologie des Quebrachoextraktes 1823
Die mineralischen Bestandteile des Sumach; Verfahren zur Extraktion von pflanzlichen Gerbmaterialien; Verhalten von Salzen der schwefligen Säuren in Gerbstoffextrakten bei Gegenwart von Luft; Zusammensetzung und Veränderlichkeit der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbextrakten hergestellten Brühen von gleicher Konzentration 1824
Einfluß der in natürlichen Wässern vorkommenden Chloride und Sulfate bei der Auslaugung verschiedener Gerbmaterialien; über die in Gerbstofflösungen vor sich gehenden Umwandlungen; gegenwärtige Methoden der Gerbstoffanalyse und ihre Wirkung auf die Lederfabrikation 1825
Aufnahme von Nichttannin durch die Haut und Einfluß der Berührungsdauer auf die Natur der gerbenden Substanz; Versuche zur Gerbstoffbestimmung ohne Hautpulver; Anwendung der hydrostatischen Wage zur Kontrolle von Gerbanalysen 1826
Bestimmung von freier Schwefelsäure in Gerbflüssigkeiten oder Extrakten; neue Methode zur Bestimmung des Tannins und der Gerbstoffmaterialien und die Identifizierung von Beimischungen zu Gerbextrakten und Gerbbrühen; Bestimmung der Schwefelsäure im Leder 1827
Bestimmung des Chromoxyds in Chromledern und Trennung des Chromoxyds von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen; Verfahren zum Entkalken von Häuten und Fellen; Mineralgerbverfahren; Vorbereitung von mineral- oder chromgarem Leder für die Leimbereitung 1828

Glucoside. Bitterstoffe.

Verfahren zur Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Samen durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Ferments in Gegenwart von Wasser 1828
Entbittern von Mandeln und ähnlichen Samen; fraktionierte Hydrolyse der Amygdalinsäure; über das Aucubin; chemische und physiologische Untersuchung von Digitalistinkturen 1829
Digitogensäure und ihre Abbauprodukte; über das Fehlen von Gummi und das Vorhandensein eines neuen Diglucosides in den Eucalyptus-Kinos; Gynocardin, ein neues cyanbildendes Glucosid; Ononin. . 1830

Seite

Darstellung von synthetischem Populin; über das Quercitrin; das Glucosid Robinin 1831
Rhamnoside; das Rutin der Gartenraute Ruta graveolens 1832
Das Cappernrutin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Capparis spinosa; über Sanseviera Thyrsiflora; über Saponinsubstanzen . 1833
Saponinsubstanzen der Dioscorea Tokoro Makino; über das Sophorin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Sophora japonica; Saponarin, ein Glucosid, welches durch Jod blau gefärbt wird . . . 1834

Bitterstoffe.

Curaçaoaloë; Abbauprodukte des Aloins; Zucker der Aloine; Cellotropin 1835
Herstellung von Monobenzoylarbutin; Spaltungsprodukte des Artemisinderivates (p-Dimethylnaphtol und Propionsäure); über Cantharidin und seine Bestimmung in den Canthariden; über das Filmaron, die anthelminitisch wirkende Substanz des Filixextraktes. . . . 1836
Das wirksame Prinzip der Herniaria glabra 1837

Alkaloide.

Darstellung von Estern der Alkamine 1837
Über einige flüssige Alkaloide; Einwirkung von Alkaloiden auf gewisse Oxydationsvorgänge; über die quaternären Ammoniumverbindungen der Alkaloide; zur Analyse der Alkaloide; Reaktionen einiger Alkaloide gegen Bromwasser; arsenhaltige Schwefelsäure als Alkaloidreagens 1838
Identitätsnachweis organischer Arzneimittel, gestützt auf die Immediatanalyse; über Extrakte und Tinkturen und deren Wertbestimmung; die Panchaudsche Methode der Alkaloidbestimmung 1839
Prüfung alkaloidhaltiger Drogen; die alkoholischen Tinkturen stark giftig wirkender Drogen; Bestimmung einfacher Drogen; Aconitin; Reaktionen des Atropins 1840
Darstellung der Brommethylate und -äthylate von Alkaloiden der Tropeïn- und Scopoleïngruppe; das angezweifelte Vorhandensein eines mydriatischen Alkaloids in Lactuca virosa; Konstitution des Hydrastinins. 1841
Über eine Reihe neuer vom Dihydroberberin sich ableitender Basen; über Chelidonin und Chininsalze 1842
Das neutrale Chininchlorhydrat; einige umkristallisierbare Alkaloide im Chininsulfat, Reinigungsmethoden, Behandlung der Mutterlaugen und sofortige Bereitung des Chinindichlorhydrats; Bromderivate von Chinaalkaloiden und die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen 1843
Chininglycerinphosphate; über einige Farbreaktionen 1844
Andrésche Reaktion zum Nachweis des Chinins; Bestimmung des Chinins in seinen Mischungen mit den anderen Chinaalkaloiden; Herstellung einer leicht löslichen, Chinin und Pilocarpin enthaltenden Lösung 1845
Herstellung von Oxyhydrochinin; eine Jodmethylabspaltung in saurer Lösung; über die Cinchoninisobasen; Konstitution des β-Isocinchonins 1846
Bestimmung der Cinchotannate in dem Chinafluidextrakt von de Vrij; Rohcocaïn; neue Reaktionen zum Nachweis des Cocaïns 1847
Cocaïnreaktionen; zur Prüfung des Cocaïnhydrochlorids; über die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ecgonin; Verteilung der Alkaloide im Conium maculatum . . . 1848
Cytisin; Damascenin 1849
Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin; Erwiderung an Herrn Vahlen; Lupinenalkaloide. 1850
Alkaloide der perennierenden Lupine 1851
Persisches Opium; zur Opiumuntersuchung; Morphin 1852

Seite

Alkaloidreaktionen; Bestimmung von Morphin im Opium und in der Opiumtinktur . . . 1853
Verfälschung von Morphinchlorhydrat mit Chininchlorhydrat; neue basische Spaltungsprodukte des Methylmorphimethins: Tetramethyläthylendiamin und Dimethylaminoäthyläther . . . 1854
Dimethylaminoäthyläther als Spaltungsprodukt des Thebaïnjodmethylats und Codeïnoxyjodmethylats; toxikologische Untersuchungen des Morphins; Heroinum hydrochloricum; Euporphin 1855
Bestimmung von Codeïn im Opium; Konstitution des Thebenins . . 1856
Kondensationen des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen 1857
Kondensationen des Cotarnins . . . 1858
Kondensationsreaktionen des Thallins und Cotarnins; Herstellung von Alkaloiden der Isochinolinreihe . . . 1859
Papaveriniumbasen . . . 1860
Überführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase . . . 1861
Über Papaverin und Farbreaktionen des Pilocarpins . . . 1862
Über das Schmelzen von Isopilocarpin mit Ätzkali; Guadeloupejaborandiblätter; Vorkommen eines flüchtigen Alkaloids im Pfeffer; eine Identitätsreaktion für Extractum Quebracho fluidum; über das Ricinin . . . 1863
Konstitution des Ricinins; Vorkommen von Ricinin in jungen Ricinuspflanzen; der giftige Bestandteil des Alpensalamanders, Salamandra atra Laur; das Skimmianin, ein Alkaloid der Skimmia japonica Thunb. . . . 1864
Konstitution des Sparteïns; Halogenalkyladditionsprodukte des Sparteïns 1865
Lupinidin und Sparteïn; Verteilung des Fettes und Strychnins in den Samen von Nux vomica; kritische Untersuchung einiger Strychnin- und Brucinreaktionen . . . 1866
Einwirkung von Calciumpermanganat auf die Alkaloide, insbesondere auf das Strychnin; über Chlorderivate des Strychnins 1867
Einwirkung von Brom und Jod auf Strychnin; Brucinreaktionen . . 1868
Einwirkung von Chlor auf Brucin in Eisessiglösung; zur Kenntnis des Cevadins . . . 1869
Zusammensetzung des Yohimbins und seine Beziehungen zur Yohimboasäure . . . 1870

Furfuran- und Cumarongruppe. Thiophengruppe.

Brenzschleimsäurechlorid als Acylierungsmittel und Synthese der Pyromycursäure . . . 1870
Einwirkung von Kaliumnitrit auf Mucobromsäureester 1871
Nitrierung von Brenzschleimsäureäthylester und Konstitution der Nitrobrenzschleimsäure; Isobrenzschleimsäure . . . 1872
Gewisse Sulfaminoderivate des Furfurans . . . 1873
Sulfaminomethylbrenzschleimsäure, Sulfaminomethylbromfurfuran . . 1874
Kondensation von Furfurol mit bernsteinsaurem Natrium; Einwirkung von Methylamin und Dimethylamin auf Furfurol. 1875
Die Molisch-Udranszkysche α-Naphtolschwefelsäurereaktion; Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids; eine Farbenreaktion auf Methylfurfural und seine Derivate; die optischen Isomeren der β-Dihydrofurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure . . . 1876
Dioxycumaranon; Kondensationsprodukte des Dioxycumaranons mit Aldehyden . . . 1877
Die Liebermannsche Thiophenreaktion; zur Thiophenreaktion mit Nitrose-Schwefelsäure; Indopheninreaktion . . . 1878
Einige neue Indophenine . . . 1879

Pyrrolgruppe.

Entwickelung der Chemie des Pyrrols im letzten Vierteljahrhundert; Pyrrolreaktion . . . 1879
Pyrogene Umlagerungen in der Pyrrolreihe . . . 1880

Seite

Oxydation des Pyrrols zu Maleïnimid; Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Pyrrol; über das Trichlorpyrrol; Einwirkung von Brom auf Trichlorpyrrol und von Sulfurylchlorid und Brom auf Pyrrol; Methylbromtrichlorpyrrol und Chlorbrommaleïnmethylimid . . . 1881
Einige Umformungen der Nitrosopyrrole; Versuch einer Synthese von Hämopyrrol 1882
Bromderivate der Pyrrol-α-carbonsäure und der N-Methylpyrrol-α-carbonsäure 1883
Synthese des Methylesters der 2, 5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure 1884
Über den N-Amido-2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureester als Muttersubstanz für die Darstellung von N-Bis-[Pyrrolderivaten]; Synthese von Polypeptiden: Derivate der α-Pyrrolidincarbonsäure 1885
Derivate des Prolins (α-Pyrrolidincarbonsäure) 1886

Indol-, Carbazolgruppe.

Darstellung von Indol; Nitroindol 1887
Indolfarbstoffe; Indophtalon 1888
Einwirkung von Chloroform auf αβ-Dimethylindol und Umwandlung von Pyrrol in Pyridin; Diazoindole; indolartige Kondensationsprodukte aus Anethol 1889
Indolartige Kondensationsprodukte aus Äthylisoeugenol 1890
Die Spaltung des äußerlich kompensierten Dihydro-α-methylindols . . 1891
Aufspaltung des 2-Methyldihydroindols 1892
Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß (Synthese der sogenannten Skatolcarbonsäure) und die Quelle der Kynurensäure 1893
Nitrosoindole; Darstellung von Indoxylsäure und Indoxyl 1894
Darstellung einer Indigoleukoverbindung; Reduktion des Isatins . . 1895
Gallorubin 1896
Darstellung eines α-Naphtalids des α-Naphtisatins und eines β-Naphtalids des β-Naphtisatins; Darstellung von Derivaten des α- und β-Naphtisatins; die Gärung der Indigopflanze 1897
Gewinnung von Indigo aus den durch Einwirkung von Alkaliamiden auf Phenylglycin und seine Derivate erhältlichen Leukoschmelzen; Darstellung von Indigo in trockenen Stücken 1898
Reinigung von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo; ein Bestandteil des Javaindigos; Oxydation von Indigo mittels Chamäleon; zur Chemie des Indigos 1899
Analyse des Indigos; Herstellung von Indigo-Hydrosulfit-Küpen; zur Indigoreduktion 1900
Ätzen der Baumwollfärbungen mit Hydrosulfiten; Zink-Kalk-Küpe; Ätzen von Indigo mit Ferricyankalium und Ätznatron 1901
Das saure Indigoätzbad ohne Oxalsäure; Erzeugung eines Rosa auf Indigo 1902
Darstellung von Bromindigo, von Bromsubstitutionsprodukten der Indigofarbstoffe und von bromiertem Indigo; Verfahren zur Reduktion der Bromsubstitutionsprodukte von Indigo 1903
Darstellung von Bromderivaten der Homologen des Indigos; einige Carbazole 1904, 1905
Studien in der Carbazolreihe 1906
Tetraamidocarbazole; Darstellung und Umwandlungen einiger Körper aus der Tetrahydrocarbazolreihe 1907

Pyrazol- und Benzopyrazol- oder Indazolgruppe.

Aminopyrazole 1907
Azine von β-Ketonsäureestern 1908
β-Oxyalkyl und β-Oxyphenyläthylenketone und Einwirkung des Hydroxylamins und des Hydrazins 1909
Darstellung von Phenylmethylamidochlorpyrazol; über das 1-Phenyl-3, 4, 5-trimethylpyrazol, das 1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und die 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-Bz-o-carbonsäure 1910

Seite

Untersuchungen in der Thiopyrinreihe 1911, 1912
Pseudothiopyrin, Homopseudothiopyrin 1913
Pseudothiopyrinderivate 1914
Pyrazolone, welche sich von α-monosubstituierten Acetessigestern ableiten; zur Kenntnis des Curtiusschen 4-Bis-(3)-methylpyrazolons 1915
Anwendung des Antipyrins in der Analyse (Nitritreaktionen) 1916
Thiosalipyrin und Thioresopyrin; Darstellung einer Verbindung von 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon mit Butylchloralhydrat; Reaktionen der αβ-Diketobuttersäureester, Einwirkung des Phenylhydrazins 1917
1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon 1918
Einwirkung von Natriumphenylglycidat auf Phenylhydrazin 1919
Konstitution der Pyrazolidonderivate: β-Phenylazoisovaleriansäure und s-β-Phenylhydrazinobuttersäure 1920
Bildung von Indazolen aus nitrierten orthomethylierten Aminen . . 1921
Nitro-, Aminoindazole; Methylnitroindazole 1922, 1923
Umwandlung der Azokörper mit orthosubstituierter Alkoholgruppe in Indazylderivate 1924
Über die Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols und die Bildung der Indazylderivate 1925
Einige Indazylderivate 1926, 1927
Die alkalische Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols 1928

Imidazol- oder Glyoxalingruppe. Benzimidazolgruppe. Oxazolgruppe.

Verhalten der Gruppierung — N.C.N — gegen Acylierungsmittel . 1928
Einwirkung von Senfölen und Isocyanaten auf Hydrazosäuren . . . 1929
Aminodimethyl-, Methylureïdophenylthiohydantoin 1930
Methylaminoallyl-, Methylureïdoäthylthiohydantoin 1931
Thiohydantoinderivate 1932
Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen . . 1933
Benzimidazole und Oxydationsprodukte von Orthodiaminen 1934
Einige Benzimidazole und deren Farbstoffderivate 1935
Über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Derivaten des Benzoxazols 1936

Triazol-, Furodiazol- und Thiodiazolgruppe.

Über desmotrope Verbindungen 1936
Phenyloxytriazolcarbonsäureester 1937
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylpseudoharnstoffe: 1,5-Diphenyl-3-aminopyrro-αβ'-diazolderivate 1938
Darstellung von Phenylurazol aus α-Carbäthoxyphenylsemicarbazol . 1939
Reaktionen in der Urazolreihe; Acetylderivate des Phenylurazols . . 1940
1-Phenyl-3,5-dithiourazol; Umlagerungen in der Urazolreihe 1941
Überführung von Hydrazoverbindungen und Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen: Überführung der Acetyl- und Benzoylderivate des Hydrazins in heterocyklische Verbindungen und der Hydrazide der Propionsäure und Isovaleriansäure in heterocyklische Verbindungen 1942
Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure und der Isobuttersäure in heterocyklische Verbindungen; Überführung des sek.-symm. Laurinsäurehydrazids in $\beta\beta_1$-Diazolderivate 1943
Dipentadekylfurodiazol und Dipentadekylthiodiazol; Überführung der sek.-symm. Brombenzoylhydrazide in Derivate des Furo-$(b b_1)$-diazols und Thio-$(b b_1)$-diazols; Tolyl- und Benzylderivate des Furo- und des Thiodiazols 1944
Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide und ihr Verhalten gegen Säurechloride und Jod 1945
Über Diazole und Bisdiazole 1946

Seite

Diphenylosotetrazin und Diphenylosotriazol; über 1, 2, 3-Thiodiazole . 1947
Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Thiobenzamid 1948
Über Seleno-(bb_1)-diazole 1949

Pyrongruppe.

Überführung der Chlorcumalinsäure in Derivate des Pyridins; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromcumalinsäureester . . . 1949
Konstitution der Dehydracetsäure; Einwirkung des Jods auf Dehydracetsäure in Pyridinlösung 1950
Verbindungen des Dimethylpyrons mit Trichloressigsäure; Pyron . . 1951
Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester 1952
Untersuchungen in der Pyronreihe; Produkte, welche durch die Einwirkung von tertiären Basen auf einige Säurechloride erhalten werden 1953
6-Aminocumarin 1954
Citropten, Citronenölstearopten, Citronencampher, Citrapten und Limettin 1955
Überführung eines Alkohols des Cumarins in einen solchen des Cumarons 1956
Das 1,3-Dioxy-β-methylchromon; Versuche zur Synthese gelber Pflanzenstoffe 1957
Synthese des Flavanons und des Flavonols 1958
Flavindogenide; Synthese des 2-Oxyflavonols 1959
Synthese des 3-Oxyflavonols; eine zweite Synthese des Chrysins; Synthese des Galangins 1960
Ein Isomeres des Galangins; Synthese des 2, 2′-Dioxyflavonols 1961
Synthese des 2, 3′- und des 2, 4′-Dioxyflavonols 1962
Über das 3, 2′- und das 3 3′-Dioxyflavonol 1963
Über das 3, 4′-Dioxyflavonol und das 3, 4, 2′-Trioxyflavonol 1964
Das 3, 4, 3′-Trioxyflavonol; Synthese des Fisetins 1965
Synthese eines Isomeren des Fisetins; Synthese des Cämpferols . . . 1966
Eine zweite Synthese des Luteolins; Synthese des Quercetins 1967
Über 3-alkylsubstituierte Benzopyranole 1968
Das Äthylacetylaceton und seine Kondensationsprodukte mit mehrwertigen Phenolen; die Synthese des Nencky-Sieberschen Resaceteïns 1969
Über drei stellungsisomere Hydroxylhomologe des Resaceteïns . . . 1970
Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen 1971
9-Diphenylxanthen; die Eigenschaften des Sauerstoffs im Pyrankern: Dinaphtopyranreihe; neue Dinaphtopyranphenole 1972
Vereinigung der Dinaphtopyrylsalze mit den aromatischen Dialkylaminen; über die Dinaphtopyranreihe; über ein organisches Persulfat 1973

Pyridingruppe.

Quantitative Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und von aliphatischen Aminen; Verbindung von gemischten magnesiumorganischen Verbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen; chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin; einige Verbindungen des Pyridins mit Nitraten zweiwertiger Metalle 1974
Über eine neue vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen . . 1975
Zur Kenntnis der Pyridinfarbstoffe 1976
Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe; das Kalium- und Natriumsalz der β-Pyridinsulfosäure; Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen: Kondensation von Cyanessigsäureäthylester mit seinem Natriumderivat 1977
Synthese von Trioxypyridinderivaten 1978, 1979

Seite

Thio- und Selenoderivate von N-Alkylpyridonen und -lutidonen; Steinkohlenteerbasen . . . 1980
Derivate des α-Picolyl- und α-Picolylmethylalkins . . . 1981
Einwirkung von Formaldehyd auf α-Picolin . . . 1982
Derivate der Cinchomeronsäure . . . 1983
Über die αα'-Lutidin-ββ'-dicarbonsäure; Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte . . . 1984
Einwirkung sekundärer aromatischer Amine auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid . . . 1985
Dimolekulare Nitrile; α- und γ-Phenylpyridylcarbinole . . . 1986
Oxydation von benzylierten und phenylierten Pyridinen; Kondensation von α- und γ-Benzylpyridinen mit Formaldehyd; zur Frage der Existenz des Isopyrophtalons; Synthese des Nicotins . . . 1987
Bestimmung von Nicotin bei Gegenwart von Pyridin; Apparat zur Bestimmung der Unterschiede, die sich beim Verbrennen — Verrauchen — der Tabake ergeben; Versuche zur Entgiftung des Tabakrauches . . . 1988
Zur Chemie des Tabaks; Verfahren zur Verminderung des Nicotingehaltes gebrauchsfertiger Tabakfabrikate und zur Veränderung des Tabakgeschmackes . . . 1989

Piperidingruppe.

Eine neue Methode zur Aufspaltung cyklischer Amine; über Hydroxylamine . . . 1989
Piperidinharnstoffe; β-Äthylchinuklidin . . . 1990
Isomere Coniniumjodide . . . 1991
Kondensation der Imine mit den α-Äthylenketonen; über synthetisch hergestellte Basen aus der Pyridinreihe; Reindarstellung des Isostilbazolins; das fünfwertige Stickstoffatom . . . 1992

Chinolingruppe.

Einiges über die Skraupsche Chinolinsynthese und ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden bzw. Salzen der seltenen Erden; Darstellung von Chinolinfarbstoffen; Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in organischen Persulfaten; Verhalten tertiärer Amine gegen magnesiumorganische Verbindungen; Synthesen von Chinolinderivaten . . . 1993
Einige Derivate des αγ-Dimethylchinolins und des αγα'-Trimethylpyridins . . . 1994
Zur Konstitution des Chinophtalons: über die Alkaliverbindungen desselben und seines Isomeren; Isochinophtalone . . . 1995
Chinophtalone, Isochinophtalone und Chinophtaline; Mechanismus und Grenzen der Phtalonreaktion . . . 1996
Zur Geschichte des Chinophtalons; Konstitution der Cyaninfarbstoffe 1997
Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe; Herstellung panchromatischer Platten oder Halogensilberemulsionen von besonders großer Rotempfindlichkeit; Vioform, Luretin und andere Chinolinderivate in ihren Beziehungen zu den Verbandstoffen; zur Kenntnis des 4-Oxyisocarbostyrils . . . 1998
Isocarbostyrilderivate mit m-substituiertem Benzolkern; über αα'-substituierte Pyridincarbonsäuren . . . 1999
Über eine neue Klasse von Farbstoffen aus Chinolin-α-carbonsäuren; Chinolyl-γ-acrylsäure und Chinolyl-α-propionsäure; α-Phenylchinolin . . . 2000
Quantitative Versuche über die Darstellung des α-Phenylchinolins; Darstellung solcher Verbindungen, welche sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Kohlenwasserstoffreste herleiten; Umwandlung des Tetrahydrochinolins in 2-Methyldihydroindol . . . 2001
N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin; 6,8-Dinitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäureäthylester . . . 2002

Acridin- und Isochinolingruppe.

Seite

Halogenide der Acridine und Naphtacridine; Studien in der Acridinreihe . . . 2003
Darstellung von orangeroten Farbstoffen der Acridinreihe; Verhalten des Acridins im Organismus des Kaninchens; Untersuchungen in der Gruppe des Phenylacridins . . . 2004
Synthese einer Oxydihydrobase: Oxydihydromethylphenylacridin; über einige Ammoniumverbindungen: Methylierung der ms-Phenylacridin-o-carbonsäuren . . . 2005
Bildung sauerstofffreier tertiärer Basen aus Cyklammoniumhydroxyden 2006
Neue Bildungsweise von Naphtacridinen; Überführung von o-Nitro- und op-Dinitrobenzylchlorid in Acridinderivate; Derivate des Chrysens . . . 2007
Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Cyklaminone . . . 2008
Verhalten des N-Methyltetrahydroisochinolins gegen Chromsäure . . 2009

Thiazingruppe.

Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes . . . 2009
Darstellung gelber, blauer, brauner Schwefelfarbstoffe . . . 2010
Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes, blauer und gelber schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe und blauer substantiver Farbstoffe . . . 2011
Darstellung orangefarbiger, gelber und blauer Schwefelfarbstoffe; Herstellung von Lacken aus Schwefelfarbstoffen . . . 2012
Darstellung von Baumwolle direkt bläulich olivgrün bis olivgelbbraun färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen; Darstellung schwefelhaltiger substantiver Baumwollfarbstoffe und eines blauen schwefelhaltigen Farbstoffes . . . 2013
Darstellung blauer bis schwarzer Schwefelfarbstoffe; zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe . . . 2014
Volumetrische Bestimmung des Methylenblaus; zur Kenntnis des Immedialreinblaus . . . 2015

Diazin- und Triazingruppen.

3,6-Dimethylpyridazin; $\alpha\beta$-Diacylpropionsäureester und primäre Hydrazine . . . 2016
Studien in der Diphenazonreihe . . . 2017
Darstellung des 2,4,6-Trichlorpyrimidins; 2-Methylpyrimidin; Darstellung von Monoformyl-1,3-dimethyl-4,5-diamido-2,6-dioxypyrimidin . . . 2018
Untersuchungen über Pyrimidin: Synthese von 2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin; 2-Oxy-4,6-diaminopyrimidin . . . 2019
Untersuchungen über Pyrimidinderivate: 5-Methylcytosin . . . 2020
Einige Anhydrobasen aus Diaminen der Fettreihe; über Chinazolin . 2021
Umwandlungsprodukte des Chinazolins . . . 2022
Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd; Synthese eines Piperazinderivates durch Polymerisation des Chloräthylamins und die Zerlegung der quaternären Salze des Piperazins durch Alkalien . . . 2023
Kondensation von o-Phenylendiamin mit Phtalonsäure . . . 2024
Phtalonimid und o-Phenylendiamin; über die gegenseitigen Beziehungen der Safranine, Mauveïne, Induline, Indazine, Naphtylrot und -blau, Rosinduline und Magdalarot; Darstellung von orangegelben, goldgelben bis braunen basischen Farbstoffen; Darstellung von Azinderivaten; Fluorindine der Naphtalinreihe . . . 2025
Derivate der Chinolinsäure . . . 2026
Berichtigung; anormale Salzbildung bei den Trialkylaminen . . . 2027

Diazoverbindungen.

Seite

Neue Bildungsweise von Diazoverbindungen 2028
Zur Isomerie der Diazotate; Diazotierung des Nitrobenzols; Grenze der Kuppelung des Diazobenzols mit Phenol 2029
Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Phenyldiazoniumchlorid; Einwirkung von Alkoholen auf Tetrazoniumchloride, die sich vom Benzidin und vom Orthotolidin ableiten 2030
Über fettaromatische Diazoamidoverbindungen 2031
Einwirkung der Kohlensäure auf wässerige Lösungen von Anilin in Gegenwart von Nitriten; über einige Diazoamidoverbindungen . 2032
Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenylamin; Substitutionsderivate des Phenyldiazodiphenylamins 2033
Darstellung der Diazoverbindungen sulfurierter m-Diamine; Diazoamidoverbindungen der Amidonaphtolsulfosäuren 2034
Azofarbstoffe aus 2,2-Dinaphtol 2035
Diazoaminofuchsin und Diazoaminorosanilin; Diazoaminoverbindungen der Imidazole und der Purinsubstanzen 2036

Azoverbindungen. Hydrazoverbindungen.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylazoäthyl 2037
Einwirkung von Benzol auf Azoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2038
Molekulare Schmelzpunktserniedrigung von p-Azoxyanisol; elektrolytische Darstellung von Azofarbstoffen 2039
Eine natürliche Systematik der Azofarbstoffe; Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus Amidoazobenzol; Einfluß ungesättigter Seitenketten auf das Kuppelungsvermögen von Phenolen und die Färbung der resultierenden Oxyazoverbindungen 2040
Benzolazocumarsäure, Phenylbenzolazomelilotsäure 2041
Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen: Konstitution der sogenannten Chinonmonosemicarbazone . 2042, 2043
Berichtigung; vergleichende Untersuchung des tinktoriellen Verhaltens der drei isomeren Oxyazobenzole 2044
Darstellung der 2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure; Reduktion von Acetalen und Nitrobenzoësäuren 2045
Reduktion der Acetale und Nitrobenzoësäuren; allgemeine Bemerkungen über die Reduktion der Nitroderivate in alkalischer Lösung 2046
Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben; Verfahren von besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen aus 2,3-Oxynaphtoësäure; Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen 2047
Darstellung eines beim Nachchromieren blau werdenden Monoazofarbstoffes; ein Monoazofarbstoff aus Anthranilsäure und p-Kresol; ein o-Oxyazofarbstoff aus 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure; Monoazofarbstoffe aus p-Amidomonoalkylanilinen; Darstellung gelbroter, zur Farblackdarstellung geeigneter Monoazofarbstoffe aus Anthranilsäurealkylestern; Darstellung schwarzer nachchromierbarer Monoazofarbstoffe und o-Oxyazofarbstoffe 2048
Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe aus Acidyl-p-amidophenolen; Darstellung eines violetten Monoazofarbstoffes aus 3-Chlor-4-nitroanilin und Chromotropsäure; Azofarbstoffe aus α-Amidoanthrachinonen; Darstellung eines gelben, besonders für die Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes . . 2049
Darstellung von gelben bis orangegelben Säureazofarbstoffen, von braunen beizenziehenden Monoazofarbstoffen, von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen, von beizenziehenden o-Oxyazofarbstoffen, von substantiven Monoazofarbstoffen aus Acet-p-amidophenyloxynaphtylharnstoffmono-

Seite

sulfosäure, von Entwicklerfarbstoffen, die ein Amidoarylacidyl- bzw. Amidoarylamidoacidylradikal enthalten und von blauen Monoazofarbstoffen aus Diamidokresoläthern 2050
Darstellung von blauen Monoazofarbstoffen aus Diamidochlorphenoläthern, von Azofarbstoffen, welche einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten, von einem besonders zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoff, von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen und von nachchromierbaren Disazofarbstoffen 2051
Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle aus o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure und von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Nitroamidosalicylsäure 2052
Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäuren und aus 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure; Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus Benzoyl-2, 5, 7-amidonaphtolsulfosäure und von sekundären Disazofarbstoffen aus 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol; Darstellung von schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Trisazofarbstoffen aus Monoacetyltriamidobenzol 2053
Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Polyazofarbstoffen, von Polyazofarbstoffen aus 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure, von echten unlöslichen rotbraunen Azofarbstoffen und eines echten blauschwarzen Farbstoffes auf der Faser; Darstellung lichtechter Farblacke 2054
Darstellung blauer bis blauschwarzer Farblacke; Benzidinumlagerung 2055

Hydrazine und Hydrazone.

Beobachtungen über αα-Benzylphenylhydrazin 2055
Einwirkung von Chromsäure auf Diphenylcarbazid 2056
Anlagerung von Alkylisocyanaten und Senfölen an primäre Hydrazine 2057
Benzylalkylthiosemicarbazide, Phenylsemicarbazid 2058
Das Oxalsäurephenylhydrazidhydrazid und seine Derivate; Einwirkung von Jod und halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins 2059
Di-, Tri-, Tetrabenzoylhydrazin 2060
Dibenzhydrazid und Azodibenzoyl 2061
Kristallographische Eigenschaften des Dibenzhydrazids und Benzamids; Einwirkung der Diazochloride auf die Oxalessigester 2062
Einwirkung der Diazochloride im Überschuß und in Gegenwart von Alkali auf Oxalessigsäureester 2063
Einwirkung der Tetrazochloride auf die Oxalessigester; Einwirkung der Diazochloride auf die substituierten Oxyfumarsäureester . . 2064
Zur Kenntnis des Mesoxalsäureesterphenylhydrazons und seiner Derivate 2065
Bemerkungen zu einer Arbeit von E. Bamberger und W. Pemsel 2066
Eine neue Reaktion der Semicarbazone 2067

Phosphor- und Siliciumverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Darstellung der Phenylverbindungen der Elemente der Phosphorgruppe; Einwirkung der Phosphorchloride auf die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen Reihe; Darstellung von Phenylsiliciumverbindungen 2068
Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen 2069
Organomagnesiumderivate der im Kern disubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe; Einwirkung von Kohlensäure auf dieselben; Organomagnesiumderivate der monobromsubstituierten Phenoläther; Einwirkung von Kohlensäure auf dieselben; Oxydation der gemischten Organomagnesiumverbindungen, Synthese von Phenolen; Einwirkung von Schwefel und Selen auf die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen, im Kern mono- und dihalogensubstituierten Kohlenwasserstoffe 2070

Seite

Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren; Berichtigung; Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen; Reaktionen ungesättigter Aldehyde und ungesättigter Ketone 2071
Einige Synthesen mit Hilfe von Phenylnatrium und Alkylmagnesiumbromiden 2072
α-Naphtylmagnesiumbromid 2073
Darstellung organischer Blei- und Quecksilberverbindungen 2074

Eiweißstoffe.

Allgemeines. Präcipitine.

Chemie der Eiweißkörper 2074
Osmotischer Druck von genuine Eiweißkörper enthaltenden Lösungen; Schutzwirkung von Salz auf Lösungen von Eiweißkörpern; sogenannte Metallverbindungen der Eiweißkörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte; Konzentration der Metallionen in eiweißhaltigen Silbernitratlösungen 2075
Fällung der Proteïde durch Alkohol und andere Reagenzien; Wirkung des Schwefels auf Eiweißkörper; Bildung von Blausäure bei der Oxydation von Eiweißkörpern 2076
Gewinnung eiweißhaltiger Lösungen; Darstellung von Formaldehyd—Wismut—Eiweißverbindungen; Tryptophanreaktion verschiedener Proteïne; Farbenreaktionen der Proteïde, welche auf Tryptophan zurückzuführen sind 2077
Neue Methode der quantitativen Eiweißbestimmung; Stickstoffbindung im Eiweiß; Verteilung des Stickstoffs im Eiweißmolekül; Bestimmung der Stickstoffbindung in den Proteïnkörpern 2078
Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge; Mechanismus der Bakterienagglutination durch Gelatine 2079
Zur Lehre von der Unterscheidung verschiedener Eiweißarten mit Hilfe spezifischer Sera; Untersuchung mit Blutserum; Agglutination und Hämolyse der Blutkörperchen durch chemische Niederschläge 2080
Verfahren, Sera für den Nachweis bestimmter Blutarten und Eiweißarten herzustellen; Gewinnung von zur Erzeugung von Antikörpern verwendbaren Materialien; Verfahren, Heilsera darzustellen mittels Pflanzenpollenkörpern 2081

Spaltung der Eiweißstoffe. Umwandlungsprodukte.

Über das Verhalten der Kohlenhydrate bei der Autolyse und zur Frage nach der Bindung der Kohlenhydratgruppe in den Eiweißkörpern; Endprodukte der Pankreasselbstverdauung; Nachweis des Guanidins unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern 2082
Endprodukte der Selbstverdauung tierischer Organe; Umwandlung der Eiweißkörper während des Mälzens und Brauens; Spaltung einiger Dipeptide durch Pankreasferment 2083
Darstellung schwefelreicher Spaltungsprodukte aus nativen und denaturierten Eiweißkörpern; Darstellung eines konzentrierten Eisenalbuminats; Desamidoalbumine; Vorkommen von Pepton in Pflanzensamen; Pepsin-Glutinpepton; Glutokyrin 2084
Protokyrine; Kaseïnokyrin; Brenztraubensäure unter den Spaltungsprodukten der Proteïnstoffe; Spaltungsprodukte des Cystins; ist α-Thiomilchsäure ein unmittelbares Spaltungsprodukt der Proteïnstoffe? 2085

Albumine, Globuline, Nucleoalbumine, Phytoglobuline, Histone, Protamine.

Darstellung kristallinischer Eiweißstoffe; Herstellung eines Eiweißpräparates aus Vogeleiern 2085

Seite

Die Kohlenhydratgruppe des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins; über Albumin; spezifisches Gewicht von Eiweiß und Eisentannat 2086

Über Eiweiß und Eidotter und die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf nicht gekochte Eier; analytische Konstanten des Eigelbs der Gerberei und eine offizielle Analysenmethode desselben; Veränderungen von Eikonserven beim Altern; Kalkeier; Darstellung von Kaseïn- und anderen Eiweißpräparaten 2087

Schwefelgehalt der Verdauungsprodukte des Kaseïns; Hydrolyse des Kaseïns durch Salzsäure; Hydrolyse von Proteïnstoffen; Herstellung plastischer Massen aus Kaseïn; Galalith 2088

Galalith und Celluloid; über ein Albumin aus Fischeiern und über die vergleichende Chemie geschlechtlicher Produkte derselben Spezies; Percaglobulin, ein charakteristischer Eiweißkörper aus dem Ovarium des Barsches; ein Albumin aus Froscheiern; über die Grenzen der Fällung mit Ammonsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen 2089

Anwendung von Molischs Reaktion auf vegetabilische Proteïne; Bestimmung pflanzlicher Eiweißkörper; Einwirkung von 4%iger Schwefelsäure auf das Legumin; Bestimmung des Gliadins im Weizenmehl mit dem Polariskop 2090

Gewinnung von Eiweiß aus Samen oder Preßrückständen der Ölindustrie, insbesondere aus Baumwollsamen; Herstellung leicht verdaulicher Schlempen; über die chemische Natur des Histons und der Proteïde, aus denen es gewonnen wird; Abbauprodukte des Thymushistons; zum System der einfachsten Eiweißkörper; Monoaminosäuren des Salmins 2091

Salmin und Clupeïn 2092

Nucleoproteïde, Hämoglobin, Blut.

Nucleoproteïde und ihre Spaltungsprodukte; chemische Untersuchung der lymphatischen Organe; Vorkommen einer Lävulinsäure bildenden Atomgruppe in Nucleïnsäuren; Darstellung und Analyse einiger Nucleïnsäuren 2092

Bindung der Purinbasen im Nucleïnsäuremolekül; über Thymusnucleïnsäuren; Nucleïnsäure 2093

Spaltung der Hefenucleïnsäure durch Bakterien; Selbstverdauung von Nucleoproteïden; über das Pankreasnucleoproteïd; zur Hydrolyse des Leberproteïds; das Nucleoproteïd der Leber; Autolyse tierischer Organe 2094

Autolyse der Stierhoden; Verfahren zur Abscheidung von Eiweiß aus Hefeextrakt; über die angenommene Existenz des Schwefelcyaneisens und die wahrscheinliche Konstitution des Hämoglobins des Blutes; über Blutfarbstoffe 2095

Theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins; die Sauerstoffaufnahme des gemeinen Blutfarbstoffes und des aus dem Blute dargestellten Hämoglobins; theoretische Studie über die Dissoziation des Oxyhämoglobins und die Wirkung der Konzentration und der Temperatur; Dissoziationsspannung des Oxyhämoglobins im menschlichen Blute 2096

Theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse der Kohlensäurebindung des Hämoglobins; Heteromorphismus des Pferdebluthämoglobins; zur Geschichte und Ausführung des mikroskopischen Blutnachweises nach L. Teichmann; über die van Deensche Reaktion 2097

Ein neues Reagens zum Nachweis der verschiedenen Blutfarbstoffe oder ihrer Zersetzungsprodukte; Darstellung von Hämin, Hämatin und Dehydrochloridhämin 2098

Seite

Einwirkung von siedendem Anilin auf Hämin; über das β-Hämin; über den Blutfarbstoff und die Formel des Hämins; zur Kenntnis des Hämocyanins 2099
Verbindungen des Mesoporphyrins mit Eisen und Mangan; Ionenpermeabilität bei Blutkörperchen; zur Kenntnis der Blutgerinnung; gewisse physikalische und chemische Eigenschaften von Chloroformlösungen in Wasser, Salzlösung, Serum und Hämoglobin, ein Beitrag zur Chemie der Anästhesie 2100
Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegenüber Blut, mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut; Ferricyanidmethode zur Bestimmung des Sauerstoffs im Blut ohne Blutgaspumpe; Hydroxylionen des Blutes 2101
Blutalkalescenzbestimmung; kolorimetrische Eisenbestimmung im Blute; Vorkommen von freiem Glycerin im normalen Blute . . 2102
Über den Befund von Verbindungen im Blute, die mit Naphtalinsulfochlorid reagieren; Vorkommen von Albumosen im Blute; Gehalt des Blutplasmas an Serumalbumin, Serumglobulin und Fibrinogen 2103

Glucoproteïde.

„Serosamucin“, eine Mucinsubstanz in Ascitesflüssigkeit und Synovia 2103
Spaltung des Pseudomucins durch starke siedende Säuren; Oxydation des Pseudomucins und Kaseïns mit Calciumpermanganat; bilden die Mucoide Verbindungen mit anderen Eiweißkörpern? 2104
Verdaulichkeit von Bindegewebsmucoiden in Pepsinsalzsäure; Verbreitung des Osseomucoids 2105

Albuminoide.

Lösung und Quellung von Kolloiden; tierische Leimstoffe 2105
Oxydation des Leimes mit Permanganaten; Oxydation von Eiweißstoffen mit Calciumpermanganat; Oxydation des Leimes und des Eieralbumins mit Calciumpermanganat; Spaltung der Gelatine; Unterscheidung der verschiedenen Formen des Stickstoffs im Leim 2106
Verfahren, um Gelatine und Gelatoidfolien spiegelnden Hochglanz zu geben; über Collin; Studien über die Albuminoide mit besonderer Berücksichtigung des Spongins und der Keratine; Abbauprodukte des Elastins; Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seide 2107
Über Amyloid; melanotische Pigmente 2108

Enzyme.

Allgemeines.

Zur Nomenklatur der Enzyme; einige Probleme die Gärung betreffend; Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen; Geschwindigkeit der Fermentreaktionen bei Zusatz chemisch indifferenter Stoffe . . . 2109
Fermentwirkung und Fermentverlust; über die chemische Natur der Diastasen 2110
Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Enzyme; Beziehung zwischen der Zersetzungstension von Salzen und deren antifermentativen Eigenschaften; hemmender Einfluß fremder Moleküle bei der Wirkung der Histozyme und Fermente auf Amide und Glucoside; Fermente oder Fermentgemische?; Flußsäure als Konservierungsmittel 2111
Wirkung der Vanadinsäure auf Mikroorganismen; Wirkung der Dämpfe von Kohlenwasserstoffen auf Mikroben und Insekten und über die antiseptische Rolle der oxydablen Oxydationsmittel; über die keimtötenden und entwickelungshemmenden Wirkungen von Alko-

Seite

holen der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylreihen; Einwirkung des Formaldehyds auf die diastatische Kraft des Malzes; Prüfung einiger Antiseptica 2112

Enzyme, welche Kohlenhydrate spalten.

Das Enzym Melibiase, sowie vergleichende Studien über Maltase, Invertase und Zymase 2112

Zymase und die alkoholische Gärung; die Arbeit der Zymase und der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen unter verschiedenen Verhältnissen 2113

Der Gaswechsel abgetöteter Hefe auf verschiedenen Substraten; zur Kenntnis des Invertins 2114

Einfluß der Elektrolyte auf die Wirkung des Invertins; Einfluß der Wasserstoffionen auf die Invertase des Aspergillus niger; alkoholische Gärung im Tierorganismus und die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Tiergeweben 2115

Rübeninvertase; über Hefe; Behandlung obergäriger Deckenhefen; Bestimmung der Hefenernte aus der Stickstoffaufnahme der Hefe und die Beziehung zwischen Alkoholbildung und Stickstoffaufnahme; über wilde Hefen 2116

Bestimmung der Anzahl der wilden Hefen in der Stellhefe mittels Vortrocknung durch Chlorcalcium; Hefe aus dem Zuckerrohr von Nicaragua; Herstellung glycogenarmer Hefe und deren Anwendung zum Zuckernachweis im Harn; Nachtrag zu der Abhandlung über einige Bestandteile der Hefe 2117

Über die Atmung und Atmungsenzyme der Hefe; Verhalten einiger Kulturheferassen bei verschiedenen Temperaturen, ein Beitrag zur Enzymtätigkeit, zur Lebensdauer, Haltbarkeit und zum Absterben der Hefen 2118

Gärung und Atmung verschiedener Hefearten in Rollkulturen; Atmung und Gärung der verschiedenen Arten abgetöteter Hefe; Atmungsenzyme der Schimmelpilze 2119

Chemische Vorgänge bei der alkoholischen Gärung; Gärversuche mit Preßsaft aus obergäriger Hefe; das Verhältnis von Alkohol zur Kohlensäure im Verlaufe der Gärung; Bildung von Schwefelwasserstoff bei der alkoholischen Gärung 2120

Ursprung des Amylalkohols in gegorenen Flüssigkeiten; Fruchtätherbildung und Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung; Verhalten der Eiweißstoffe bei der alkoholischen Gärung; Einfluß der Metalle auf gärende Flüssigkeiten; Wirkung der Oxydationsmittel auf die Reinheit der industriellen Gärungen . 2121

Einfluß starker Salzlösungen auf die Gärkraft und Gärenergie; das Ferment der Krankheit schal gewordener oder umgeschlagener Weine; zur Kenntnis der aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten gärungserregenden Enzyme; Kohlenhydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas . . 2122

Studien über das Gesetz der Maltasewirkung: Einfluß der Konzentration der Maltose, Konstanz des Fermentes und Einfluß der Reaktionsprodukte; das zuckerbildende Ferment der Leber; zum Nachweis und zur Untersuchung der Lactase 2123

Über die tierische Lactase; Vorkommen der Trehalase in den Pilzen; Verteilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes; stärkeabbauende Enzyme im Grünmalz: Herstellung eines diastasereichen Produktes aus Grünmalz unter Verminderung der Auflösung der bitter schmeckenden Stoffe der Keime und Hülsen des Malzes 2124

Hydrolyse der Stärke durch Diastase; Wirkung der Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister; Einfluß der Acidität auf die Enzyme; Wirkung der Wärme und der Acidität auf die Amylase 2125

Seite

Wirkung der Amidosäuren auf Amylase; Mikroben des Nukamiso; Trennung der Wasserstoff- und Methangärung der Cellulose; Blutserumdiastasen und Antidiastasen 2126

Enzyme, welche Glucoside, Ester und Glyceride spalten.

Das Schicksal des myronsauren Kaliums im tierischen Organismus und dessen Hydrolyse durch die Fermente der Leber; Wirkungsweise des esterspaltenden Fermentes der Leber; Hydrolyse des Äthylbutyrats durch Lipase; das fettspaltende Ferment des Darmsaftes 2127

Oxydierende und reduzierende Enzyme.

Über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle: Über die chemische Natur der Oxydasen 2127
Wirkung der Peroxydase; Geschwindigkeit der Peroxydasereaktion, Wirkungsweise der Peroxydase bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoffsäure 2128
Einwirkung der Laccase auf das Guajacol; über die durch die Wirkung der Tyrosinose aufeinander folgenden Farbreaktionen; die Hefekatalase; die Hefeoxydase; die katalytischen Eigenschaften des Getreides und der Mehle 2129
Untersuchung der durch ein indirekt oxydierendes Ferment (Anaërooxydase) auf Vanillin und Morphin ausgeübten Reaktion; Oxydation des Vanillins durch das oxydierende Ferment der Pilze und des arabischen Gummis; biochemische Studie über das Sorbosebakterium 2130
Reaktionen des oxydierenden Enzyms der Kuh- und Frauenmilch; die Katalasereaktion in physiologischen Flüssigkeiten; die oxydativen Leistungen der tierischen Gewebe; Katalasegehalt tierischer Gewebe 2131
Die Anwesenheit einer oxydierend-reduzierenden Diastase bei den Pflanzen; Vorkommen eines oxydierenden und reduzierenden Ferments in den Pflanzen und Bedingungen seiner Wirkung; gleichzeitiges Vorkommen von oxydierenden und reduzierenden Diastasen in der lebenden Zelle und das Oxydationsvermögen der Reduktasen; Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch das Philothion und die Hefereduktasen; über die Nichtexistenz des Philothions, einer angeblich Schwefel reduzierenden Diastase . . 2132

Gerinnungsenzyme.

Die wahrscheinliche chemische Konstitution der Labdiastase; Labwirkung des Blutserums; die Enzyme, namentlich das Chymosin, Chymosinogen und Antichymosin in ihrem Verhalten zu konzentriertem elektrischem Licht; Wirkung der Radiumstrahlen auf Chymosin; Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteils des Blutegels 2133
Untersuchungen über Stärkegerinnung; enzymatische Stärkegerinnung 2134

Proteolytische Enzyme.

Über Arginase; fermentative Harnstoffbildung 2134
Hefefermente; Guanase; Harnsäurebildung in Gewebsauszügen; Fermente des Nucleïnstoffwechsels; Bindung des Pepsins an Salzsäure, untersucht am Harnpepsin 2135
Die Autodigestion des Pepsins; Hemmung der Pepsinwirkung durch Salze; über die ein und demselben Eiweißferment zukommende proteolytische und milchkoagulierende Wirkung verschiedener Verdauungssäfte; Erepsin 2136

Seite

Zur Frage der einheitlichen und spezifischen Natur des Pankreastrypsins; über menschliches Pankreassekret; Umwandlung des Trypsinogens in Trypsin; peptonspaltende Fermente des Pankreas und Darmes 2137
Schutzwert der Proteïde und ihrer Spaltungsprodukte auf Trypsin; Trypsinverdauung; antitryptische Wirkung des normalen Blutserums; das Enzym der Thymusdrüse 2138
Die Produkte der proteolytischen Wirkung eines in den Zellen der Nieren enthaltenen Enzyms; über ein proteolytisches Ferment im Blute bei Leukämie; proteolytische Enzyme der Milch . . . 2139
Proteasen der Pflanzen; Versuche über die proteolytischen Enzyme des Malzes; Vorkommen von Amide spaltenden Enzymen bei Pilzen 2140

Bakterien. Toxine.

Durch Mikroben hervorgerufene Reduktionsvorgänge 2140
Angebliche Stickstoffgärung durch Fäulnisbakterien; neue biologisch-chemische Untersuchungen über den Bacillus typhi abdominalis und Bacterium coli commune; Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitskulturen bereiteten bakterientötenden Stoffen aus ihren Lösungen in festem, haltbarem Zustande 2141
Versuche zur Reinigung des Ricins und des Diphtherieantitoxins . . 2142

Pflanzenchemie.

Feststellung einer den pflanzlichen und tierischen Lebewesen eigenen Radioaktivität; Studien über Assimilation des Kohlenstoffs in den Pflanzen: angebliche Bildung von Formaldehyd; über Assimilationsvorgänge 2142
Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluß des Lichtes; Assimilation der Kohlensäure; über die Abgabe des Wasserdampfes durch die Pflanzen und über deren spontane Austrocknung; über das Trocknen der Pflanzen und Pflanzengewebe: Periode der nicht umkehrbaren Heubildung und endliches Gleichgewicht bei mittleren atmosphärischen Bedingungen und Periode des künstlichen Trocknens und Umkehrbarkeit durch den atmosphärischen Wasserdampf 2143
Über das Trocknen der Pflanzen; Periode der Vitalität, Befeuchtung mit flüssigem Wasser, unvollständige Umkehrbarkeit; Änderungen der Dimensionen und des Volumens, welche die Organe und Gewebe der Pflanzen beim Trocknen erleiden; Gasaustausch zwischen der Atmosphäre und von den Wurzeln getrennten Pflanzen im Dunkeln; physiologische Vertretbarkeit gewisser Elemente: Versuche mit Blütenpflanzen; organische Metallverbindungen in den Pflanzen 2144
Bestimmung von Sulfaten in Pflanzen; Ammoniumsulfocyanat und Thioharnstoff als Stickstoffquellen für Pilze und Mikroorganismen; Vorkommen von anorganischen Phosphaten in Pflanzensamen und in Keimpflanzen; Zusammensetzung und Stoffwechsel der Keimpflanzen; über pflanzliche Acidität 2145
Studien über die aufeinander folgenden Zustände der pflanzlichen Substanz; Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Bodenacidität; Bildung von salpetriger Säure und Nitrifikation als chemischer Prozeß im Kulturboden; die organische Substanz im Boden und Untergrund 2146
Volumetrische Bestimmung des Humusgehaltes des Bodens mit Chamäleon; Gewinnung der organischen in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindung; Untersuchung über die als Faser und Kohlenhydrate bezeichneten Stoffe in den Futtermitteln nebst einer versuchsweisen Bestimmung ihrer Komponenten 2147

Seite

Untersuchung von Melassefuttern auf Fettsubstanz und Zucker; sind die Getreidekörner sauer oder alkalisch?; Nahrungsmittel aus Getreide; Weizen und Weizenmehle 2148

Konservierung der Mehle durch Kälte; Bleichen der Mehle durch Elektrizität; die Wicken in Getreidemehl und in der menschlichen Nahrung; die Proteïnstoffe des Weizenklebers und seine Beziehungen zur Backfähigkeit des Weizenmehls 2149

Klebergehalt und Backfähigkeit des Weizenmehls; zur Bakteriologie der Mehlteiggärung und Sauerteiggärung; Bestimmung der Feuchtigkeit im Brot; Zustand der Stärke im altbackenen Brot; Nachweis von Maismehl im Brot; Beurteilung von Eierteigwaren 2150

Zusammensetzung des Enteneies mit Rücksicht auf seine Verwendung bei der Herstellung von Eierteigwaren; Altersprozeß der Teigwaren; Nachweis der künstlichen Färbung der Eierteigwaren; Verfälschung von Speiseteig; Bewertung der Braugerste nach der Analyse; Extraktbestimmungen in Gersten 2151

Einfache leicht ausführbare Methode zur Orientierung über den Eiweißgehalt der Gerste mit Hilfe der Pappenheimschen Triacidlösung; zur Malzanalyse; Gehalt des Malzes an löslichem und koagulierbarem Stickstoff; Herstellung alkoholfreier Getränke aus Malzwürze oder Fruchtsaft; Nachweis des Specksteinpulvers im Reis 2152

Zuckergehalt in Erbsenkonserven; gefärbte Hülsenfrüchte; Entbitterung der Lupinensamen mittels Kalkwasser; Bestandteile des Spargels; Veränderungen des Spargels im Wasser; zur Chemie der Sellerie; geröstete Rübenwurzel; Bestimmung der Nucleïnbasen im Safte von Beta vulgaris 2153

Untersuchungen über Fruchtsäfte und Fruchtsirupe 2154

Neue Gesichtspunkte zur indirekten Bestimmung des Extraktgehaltes; Untersuchung von Hagebutten, getrockneten Aprikosen und Apfelsinensaft; Nachweis von Bombay-Macis im Macispulver; Zusammensetzung und Verfälschung von gemahlenem Senf; Nachweis einer künstlichen Färbung des Senfs 2155

Untersuchung von Handelspfeffer, von Zimt, von Curcuma, von neuen Speisewürzen; zur Chemie des Fliegenpilzes 2156

Tierchemie.

Resorption und Kataphorese; Beziehung zwischen Lösungstension, Atomvolumen und physiologischer Wirkung der Elemente; über das Wesen des chemischen und elektrischen Reizes 2157

Über elektrische Nervreizung durch Wechselstrom; über die Notwendigkeit, bei anthropologischen und paläontologischen Studien die Änderungen in den Dimensionen und im Volumen der Organe und Teile der Lebewesen zu untersuchen; Reaktionsbestimmung in tierischen Flüssigkeiten 2158

Bestimmung der anorganischen Bestandteile in menschlichen Organen; Untersuchung über das Vorhandensein von Arsen in den normalen Geweben vermittelst der biologischen Methode 2159

Bildung von Zucker aus Fett; Zuckerbildung bei künstlicher Durchblutung der glycogenfreien Leber; das Auftreten einer flüchtigen, jodoformbildenden Substanz bei der Durchblutung der Leber; Verwendungen der Naphtochinonsulfosäure 2160

Oxydation und Reduktion im animalischen Organismus und die toxische Wirkung von stark oxydierenden und reduzierenden Substanzen; über die gallensauren Alkalien der Rindergalle; über die Galle des Moschusochsen 2161

Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften und Formel des Adrenalins; Konstitution des Epinephrins 2162

Konstitution und Synthese des Suprarenins; über Adrenalin und Alkylaminoacetobrenzcatechin; die blutdrucksteigernde Substanz der Nebennieren, das Suprarenin 2163

Seite

Darstellung und Eigenschaften eines Abbauproduktes des Epinephrins; das Pigment der Nebennieren; das Cerebron; Protagon, Cholin und Neurin; Vorkommen von Ätherschwefelsäuren, von Taurin und Glycin bei niederen Tieren; Vorkommen von Taurin in den Muskeln von Weichtieren 2164

Herstellung von Trockenpräparaten aus tierischen und pflanzlichen Säften für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittelzwecke; Konservierung von festen Nahrungsmitteln aller Art mittels Kohlensäure unter Druck; Bestimmung des Schwefels und der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln, Fäces und Harn; Haltbarmachung von Fleisch in rohem Zustande; Nachweis der Alkalifluoride im Fleische und den Fleischwaren; die stickstoffhaltigen Bestandteile des Fleisches 2165

Nachweis von Hefeextrakt in Fleischextrakt 2166

Organische Chemie.

Allgemeines. Organische Analyse.

Hugo Bauer. Chemie der Kohlenstoffverbindungen [1]). — In den ersten beiden Bändchen werden die aliphatischen, im dritten die carbocyklischen, im vierten die heterocyklischen Verbb. behandelt. Da das Ganze wesentlich als Repetitorium gedacht ist, so sind mehr die Gruppen als die einzelnen Stoffe besprochen worden. Vf. hat dabei auf möglichst gleiche Behandlung des ganzen Gebietes gesehen, immerhin erscheint es etwas knapp, wenn vom Formaldehyd nur erwähnt wird, daß er gasförmig ist. Der erste Satz des Werkchens lautet: „Der Kohlenstoff tritt mit wenigen Ausnahmen . . . einwertig auf"; in Beilagen wird auf diesen und viele andere Druckfehler aufmerksam gemacht. *A.*

Philipp Hess. Neuerungen im Spreng- und Zündmittelwesen [2]). — Vortrag, gehalten auf dem Bergmannstage in Wien. *Ba.*

Icilio Guareschi. Bemerkungen und Versuche über die Wiedererlangung und Wiederherstellung der bei der Feuersbrunst der Nationalbibliothek in Turin beschädigten Codices. I. Mitteilung [3]). — Pergamentschriften ziehen sich schon beim Erhitzen auf 200 bis 250° und darauf folgendem raschen Abkühlen beim Besprengen mit W. stark zusammen. Zur Aufbewahrung derselben soll man daher imprägnierte Büchergestelle, Vorhänge usw. verwenden und bei einer Feuersbrunst statt mit W. mit nicht brennbaren Gasen löschen. Die bei dem Brande der Nationalbibliothek in Turin beschädigten Codices wurden durchlüftet und getrocknet, durch Dampf oder Formalin desinfiziert und durch Behandlung mit w. W., bzw. einer 1 % igen Kaliseifenlsg. wieder lesbar gemacht. Auf diese Weise gelang es dem Vf., eine große Anzahl wertvoller Codices wiederherzustellen. Vf. wird später über beobachtete Unterschiede in der Zus. und dem Verhalten älteren und neueren Pergaments und über Analysen der von den Alten benutzten Farben ausführlich berichten. *Dz.*

Max Schneider. Nomenklatur-Studie [4]). — Eine wissenschaftliche *Nomenklatur* soll nicht nur den Zwecken der Registrierung dienen,

---

[1]) Leipzig, Sammlung Göschen, Nr. 191—194. Klein 8°. 154, 160, 157 u. 134 Seiten; je 80 Pf. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 545—554. — [3]) Estr. aus Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino [2] 54; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1775. — [4]) Chemikerzeit. 28, 204—206, 351—352, 675—676, 861—862, 949—950.

sondern auch den Fortschritt begünstigen und unser Gedächtnis entlasten. Ein Bedürfnis, die Konstitution jeder Verb. in ihrem Namen vollständig auszudrücken, besteht nicht, es genügt, dieselbe „typisch“ anzudeuten. Das Genf-Pariser System läßt sich wesentlich vereinfachen. Lange Namen (über 25 Buchstaben) und viele Regeln sind zu vermeiden. Auf Grund der vorstehenden Sätze wird eine Reihe von Vorschlägen zur Aufstellung eines offiziellen Registers gemacht, welches jedes Jahr zu vervollständigen wäre. Das Richtersche Bruttoformelsystem soll dadurch nicht verdrängt, sondern ergänzt werden. *Fa.*

J. von Braun. Neuere Forschungen über den Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbindungen [1]). — Kurzes Sammelreferat über die neueren Arbeiten, betreffend 3 wertigen C, 2 wertigen C, Übergang von 5 wertigem N in 3 wertigen N, 4 wertigen O. *A.*

J. U. Nef. Über die grundlegenden Anschauungen in der Chemie des Kohlenstoffelements [2]). — Die *Wertigkeit des Kohlenstoffs* ist nicht konstant. Bei bestimmten Temperaturen, welche von der Natur der am C-Atom hängenden Gruppen stark abhängig sind, kann dasselbe spontan zweiwertig werden. Unterhalb jener Temperaturen herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei- und vierwertigem C. Die Existenz von zweiwertigem C ist sicher nachgewiesen, hauptsächlich im CO und in den Isonitrilen; die Methylenchemie spielt eine große Rolle bei vielen fundamentalen Rkk. der organischen Chemie. Die Annahme der *Substitution*, welche seit 1833 ausschlaggebend war für die Erklärung der Rkk. der C-Chemie, ist nicht länger haltbar, sie muß durch die Annahme der *Dissoziation* im weitesten Sinne ersetzt werden. Genau genommen, gibt es nur zwei Klassen von C-Verbb., gesättigte und ungesättigte. Wenn man von den Ionen-Rkk. absieht, so reagieren zwei Substanzen chemisch stets in der Weise, daß sie zuerst eine Additionsverb. bilden. Das eine Mol., welches ungesättigt und zum Teil in einem aktiven Molekularzustande ist, absorbiert das zweite, weil es teilweise in zwei aktive Teile gespalten (dissoziiert) ist. Das resultierende Additionsprod. dissoziiert dann oft spontan unter Bildung zweier neuen Moll. Die Ähnlichkeit derartiger Rkk. mit den Ionen-Rkk. ist in die Augen springend, aber die gegenseitigen Beziehungen beider sind bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse noch nicht völlig geklärt. *Fa.*

Walther Löb. Pyrogene Reaktionen und Dissoziationsvorgänge [3]). — Es wird ein App. angegeben, in welchem Substanzen bei beliebigem Druck und beliebiger Temperatur der pyrogenen Zers. unterworfen werden können. Im übrigen ist der Inhalt der Abhandlung hauptsächlich theoretischer Natur, und es mögen daraus folgende Sätze angeführt werden. Vorbedingung jeder chemischen Rk. ist die *Dissoziation*, bzw. das Vorhandensein freier Valenzen. Die chemische und die elektrische Anziehung sind verschieden, die elektrolytische Dissoziation ist nur ein spezieller Fall der allgemeinen Dissoziation. Die *Valenz* ist nicht konstant, sondern eine Funktion der Versuchsbedingungen. Auch die mangelhafte Gültigkeit der *Gasgesetze* kann durch Dissoziations- und Assoziationserscheinungen erklärt werden. *Fa.*

---

[1]) Jahrb. der Radioaktivität u. Elektronik, Bd. I, Heft 1. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1549—1577. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 504—508.

Hugo Bauer. Zur Kenntnis der Kohlenstoffdoppelbindung: Addition von Brom[1]). — Es wurde der folgende allgemeine Satz gefunden: Die Fähigkeit einer *Kohlenstoffdoppelbindung*, Br zu addieren, wird vermindert, wenn an beiden C-Atomen eine Anhäufung von COOH- bzw. COOR-Gruppen, Phenylresten oder Br-Atomen stattgefunden hat, wobei sich diese letzteren gegenseitig vertreten können. In gewissen Fällen wirken Alkylreste in Verb. mit obigen Gruppen in ähnlicher Weise. Man darf also aus der fehlenden Additionsfähigkeit für Br nicht ohne weiteres auf die Abwesenheit von Doppelbindungen schließen. *Fa.*

E. Knoevenagel. Über die Addition von Alkalibisulfit und von schwefliger Säure an ungesättigte Verbindungen[2]). — H_2SO_3 wird weniger leicht addiert als ihre sauren Salze. C-Doppelbindungen addieren Alkalibisulfite — und in gewissen Fällen auch H_2SO_3 — besonders leicht, wenn ihnen eine CO-Gruppe benachbart ist. Die nachstehend aufgeführten Additionsprodd. wurden gemeinsam mit Ernst Reinecke, Erich Lange, Edmund Speyer und insbesondere Rudolf Morisse untersucht, die Herstellung geschah durch Schütteln bzw. Kochen der betreffenden Körper mit einer wässerigen Lsg. von H_2SO_3, $NaHSO_3$ usw. — *1, 3-Dimethylcyklohexen-(3)-on-5* und H_2SO_3: helles, dickes Öl. *Na-Salz*, $C_8H_{13}O_4SNa$, weiße Kristallmasse, l. in A. — *1-Methyl-3-phenylcyklohexen-(3)-on-5* und H_2SO_3: *Ba-Salz* der *Methylphenylcyklohexenonhydrosulfosäure*, $C_{26}H_{30}O_8S_2Ba$, große, prismatische Kristalle. — *Carvon* und H_2SO_3: *carvonhydrosulfonsaures Na*, $C_{10}H_{15}O_4SNa$, weißes, kristallinisches Pulver. *Ba-Salz*, monokline, luftbeständige Blättchen. — *Äthylidenacetessigester* und H_2SO_3: *Na-*, *K-* und *Ba-Salz* der *Äthylidenacetessigesterhydrosulfosäure* kristallisieren schwer. — *Benzylidenaceton* addiert SO_3H_2 nur schwer: *Ba-* und *K-Salz* der *Benzylidenacetonhydrosulfosäure* ($C_{10}H_{12}O_4S$). Die wäss. Lsgg. der Salze scheiden auf Zusatz von NaOH das Keton ab. — *Zimtaldehyd* und H_2SO_3. Die zunächst entstehende *Säure*, wahrscheinlich C_6H_5 .CH:CH.CHOH.O.SO.OH, ist sehr unbeständig. Die wäss. Lsg. gibt auf Zusatz konz. Na-Acetatlsg. ein in glänzenden Blättchen kristallisierendes *Na-Salz*, identisch mit dem aus Zimtaldehyd und $NaHSO_3$ entstehenden, auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin und Na-Acetat das *Phenylhydrazon* des Zimtaldehyds, Smp. 168°. Mit einem Überschuß von H_2SO_3 gibt Zimtaldehyd die *hydrosulfozimtaldehydschweflige Säure*, $C_6H_5.CH(SO_3H).CH_2.CHOH.SO_3H$ oder $C_6H_5.CH_2.CH(SO_3H).CHOH(SO_3H)$, welche beständiger ist und in wäss. Lsg. durch Na_2CO_3 nicht zers. wird. Im freien Zustande ließ sie sich indessen nicht isolieren. *Ba-Salz*, $C_9H_{10}O_7S_2Ba + 3H_2O$, verwittert leicht. Die wäss. Lsg. der Säure liefert beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 *Zimtaldehydhydrosulfosäure*, wahrscheinlich $C_6H_5.CH(SO_3H).CH_2.CHO$. Das *Ba-Salz*, $C_{18}H_{18}O_8S_2Ba + 2H_2O$, zerfließt an feuchter Luft und gibt bei 100° sein Kristallw. nicht ab. Auch das *K-* und *Na-Salz* sind zerfließlich. Durch Behandeln einer frisch hergestellten Lsg. des Zimtaldehyds in wäss. SO_3H_2 mit Na_2CO_3 läßt sich ein *Na-Salz* gewinnen, welches von den beiden oben beschriebenen verschieden ist und dem wahrscheinlich eine *Zimtaldehydhydrosulfosäure* der Formel

[1]) Ber. **37**, 3317—3321. — [2]) Daselbst, S. 4038—4059.

$C_6H_5.CH:CH.CHOH.SO_2.OH$ zugrunde liegt. Es zerfließt an der Luft und läßt sich nicht in ein Phenylhydrazon überführen. — *Phoron* und H_2SO_3: *Phoronhydrodisulfosaures Na*, $C_9H_{16}O_7S_2Na_2 + 2^1/_2 H_2O$. Ba-Salz, $C_9H_{16}O_7S_2Ba + 4 H_2O$, schöne Nadeln, ll. in W. — *Allylaceton* und H_2SO_3: *Allylacetonhydrosulfosaures Ba*, $C_{12}H_{22}O_8S_2Ba + H_2O$. Es wird nur 1 Mol. H_2SO_3 addiert, gegenüber 2 Moll. $NaHSO_3$. — *Benzylidenacetophenon* addiert keine H_2SO_3, dagegen Alkalibisulfit: *Benzylidenacetophenonhydrosulfosaures K*, $C_{15}H_{13}O_4SK + 2^1/_2 H_2O$, weiße Nadeln, ll. in W. und A. — *Piperonylidenaceton* und H_2SO_3: *Piperonylidenacetonhydrosulfosaures Na*, $C_{11}H_{11}O_6SNa + 2 H_2O$, feine Nädelchen, ll. in W. Ba-Salz, $C_{22}H_{22}O_{12}S_2Ba + 2 H_2O$, kristallinisch. *K-Salz*, aus dem Keton und $KHSO_3$, $C_{11}H_{11}O_6SK + H_2O$. — Mit H_2SO_3 dargestellt: *p-Methoxybenzalacetonhydrosulfosaures Ba*, $C_{22}H_{26}O_{10}S_2Ba + 2 H_2O$, weiße Nadeln, *Na-Salz* ($1 H_2O$), weiße Nädelchen. Mit $KHSO_3$ dargestellt: *K-Salz* ($1 H_2O$), weiße Nädelchen. — Mit H_2SO_3: *Cinnamylidenacetonhydrosulfosaures Ba*, $C_{24}H_{26}O_8S_2Ba + 8 H_2O$, derbe Kristalle, ll. in W., verliert bei 100° 6 bis 7 Moll. W. Mit $KHSO_3$: *Cinnamylidenacetonhydrosulfosaures K*, $C_{12}H_{13}O_4SK$, feine, filzige Nädelchen. — Mit $KHSO_3$: *Cinnamylidenacetophenonhydrosulfosaures K*, $C_{17}H_{15}O_4SK$, farblos, hygroskopisch; *Cinnamylidenbenzylidenacetonbishydrosulfosaures K*, $C_{19}H_{18}O_7S_2K_2 + 3 H_2O$; *Dibenzylidenacetonbishydrosulfosaures K*, $C_{17}H_{16}O_7S_2K_2 + 3^1/_2 H_2O$. — Mit H_2SO_3: *Dipiperonylidenacetonbishydrosulfosaures Ba*, $C_{19}H_{14}O_{11}S_2Ba$; mit $KHSO_3$: *Dipiperonylidenacetonbishydrosulfosaures K*, $C_{19}H_{14}O_{11}S_2K_2 + 2^1/_2 H_2O$, weiße Nädelchen. — Mit H_2SO_3: *Dicumylidenacetonbishydrosulfosaures Ba*, $C_{23}H_{28}O_7S_2Ba + 3 H_2O$; mit $KHSO_3$: *Dicumylidenacetonbishydrosulfosaures K*, $C_{23}H_{28}O_7S_2K_2 + 3 H_2O$ (bzw. $+ 1^1/_2 H_2O$). — Mit $KHSO_3$: *Benzylidenfurfurylidenbishydrosulfosaures K*, $C_{15}H_{14}O_8S_2K_2 + 2 H_2O$, weiße Kristalle. — *Äthylidenmalonesterhydrosulfosäure*, $C_9H_{15}O_7SH$, ist in wäss. Lsg. beständig, läßt sich aber nicht isolieren. *Ba-Salz*, schwach gelb, zerfließlich. *K-Salz*, mit $KHSO_3$ dargestellt, Kristalle. — Mit $KHSO_3$: *Zimtsäureäthylesterhydrosulfosaures K*, $C_{11}H_{13}O_5SK + 1^1/_2 H_2O$, derbe, weiße Nadeln; *Benzalmalonesterhydrosulfosaures K*, $C_{14}H_{17}O_7SK + 1^1/_2 H_2O$; *Cumylidenmalonesterhydrosulfosaures K*, $C_{17}H_{23}O_7SK + ^1/_2 H_2O$. *Fa.*

E. Knoevenagel und Erich Lange. Einwirkung von Cyankalium auf Alkalibisulfitadditionsprodukte ungesättigter Verbindungen [1]). — Nur in einem Teil der obigen Verbb. läßt sich die Gruppe SO_3Na glatt durch CN ersetzen. Wahrscheinlich enthalten diese die Gruppe $O.SO.ONa$, während die übrigen als Salze echter Sulfosäuren die Gruppe $SO_2.ONa$ enthalten. — *1,3-Dimethyl-1-cyancyklohexanon(5)*, $C_9H_{13}ON$, aus dimethylcyklohexenonschwefligsaurem Na [2]) und KCN, tafelförmige Kristalle oder dünne Nadeln, Smp. 92 bis 94°, Smp. des *Semicarbazons* 200 bis 201°. *1,3-Dimethylcyklohexanon-5-carbonsäure-1*, $C_9H_{14}O_3$, Smp. 124 bis 125°, aus W. wasserhaltige Kristalle. Das *Cyanhydrin* der Säure läßt sich auch direkt durch längeres Kochen des schwefligsauren Salzes (s. o.) mit KCN-Lsg. erhalten. Zunächst entsteht ein Körper $C_{10}H_{19}O_5N + H_2O$, kristallinisch, Smp. 202,5° (Sintern

[1]) Ber. 37, 4059—4065. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat.

bei 192°). Verliert beim Erhitzen auf 210° noch 2 Moll. W. und gibt eine Verb. $C_{10}H_{15}O_3N$, Nadeln oder Blättchen, Smp. 220 bis 221°, welche beim Umkristallisieren aus verd. A. das verlorene W. nicht mehr aufnimmt und entweder das *Cyanhydrin der 1,3-Dimethylcyklohexanon-5-carbonsäure-1*, oder das *Imid* einer *Dimethyloxyhexahydroisophtalsäure* ist. Bei der Verseifung gibt sie *1,3-Dimethylcyklohexanol-5-dicarbonsäure-1,5*, $C_{10}H_{10}O_5$, Smp. 182 bis 183°. *Fa.*

E. Knoevenagel. Zur Kenntnis der Addition von Blausäure an ungesättigte Verbindungen [1]). — Die C-Doppelbindung addiert in manchen Verbb. HCN sehr leicht, in anderen schwieriger und in manchen kaum oder gar nicht. Durch Basen bzw. KCN wird, wie auch Lapworth [2]) gefunden hat, die Anlagerung beschleunigt. — *α-Phenylzimtsäurenitril* und KCN [nach Versuchen von K. Schleußner [3]), vgl. auch Lapworth [2])]: *Diphenylbernsteinsäurenitril*, $C_{16}H_{12}N_2$, farblose Nadeln, Smp. 224°. Als Nebenprod. entsteht ein Körper von der Zus. $C_{16}H_{13}O_2N$, weiße Kristalle, Smp. 196 bis 198°, wahrscheinlich das *Säureimid* der *Diphenylbernsteinsäure*. Es liefert bei der Verseifung *α,β-Diphenylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$, Smp. 228°. — HCN allein wird von α-Phenylzimtsäurenitril (nach Versuchen von P. Schlüchterer) — im Widerspruch mit Lapworth [2]) — ebenfalls addiert, nur langsamer als in Ggw. von Basen bzw. KCN. Es wird stets ein Gemisch der beiden Isomeren des Diphenylbernsteinsäurenitrils erhalten. — *Benzalacetessigester* und HCN: Das Reaktionsprod. wurde direkt verseift zu *α-Phenylbernsteinsäure*, Smp. 159 bis 160°. — *Benzalaceton* addiert HCN nur unter Mitwirkung von Basen, das Nitril ließ sich aber weder isolieren, noch verseifen. — *Mesityloxyd* addiert HCN allein, das Nitril gibt beim Verseifen *Mesitylsäure*, Smp. 171 bis 172°. — Auch *1,3-Dimethylcyklohexenon-5* addiert (nach Versuchen von E. Lange) HCN allein, das Nitril war nicht zu isolieren, lieferte aber bei der Verseifung *Dimethylcyklohexanoncarbonsäure* vom Smp. 124 bis 125° [4]), Smp. des *Oxims* 155 bis 156°, des *Semicarbazons* 203 bis 205° [4]). — Auch die *1,3-Dimethylcyklohexanol-5-dicarbonsäure-1,5* [4]) läßt sich direkt aus Dimethylcyklohexanon und wasserfreier HCN (ohne Kondensationsmittel) und darauffolgende Verseifung erhalten, Smp. 181 bis 183°. *Fa.*

H. Bucherer. Über Nitrile von Oxy- und Aminocarbonsäuren [5]). — Prioritätsansprüche gegenüber Knoevenagel [6]). *Fa.*

Ebenezer Henry Archibald und Douglas McIntosh. Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Additionsverbindungen der Halogenwasserstoffsäuren mit organischen Substanzen und die höheren Valenzen des Sauerstoffs. Asymmetrischer Sauerstoff [7]). — *Ketone*, *Äther* und *Alkohole* bilden mit den *Halogenwasserstoffsäuren* Additionsverbb. in Form farbloser, kristallinischer Substanzen mit scharfem Smp., welcher fast immer höher liegt als derjenige der reagierenden Substanzen. Diese Additionsverbb. bilden mit den Säuren leicht übersättigte Lsgg., aus welchen sie durch Zusatz einiger Kristalle abgeschieden werden können.

---

[1]) Ber. 37, 4065—4073. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 19, 189; Chem. Soc. J. 83, 999; JB. f. 1903, S. 1081 u. 1415. — [3]) Dissertation, Heidelberg 1893. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Ber. 37, 4510—4513. — [6]) Vgl. das vorletzte Referat. — [7]) Chem. Soc. J. 85, 919—930.

Die zu den Versuchen notwendigen niedrigen Temperaturen wurden durch Gemische von fester CO_2 und Ä. erzeugt, zum Trocknen der Verbb. wurde ein besonderer App. (durch Zeichnung erläutert) konstruiert, und auch zur Analyse waren zum Teil besondere Methoden nötig. Die Vff. nehmen an, daß der O in den Additionsverbb. vier- bis zwölfwertig ist, indem die Wertigkeit durch die Temperatur stark beeinflußt wird. *Aceton* gibt mit HJ eine Verb. $(CH_3.CO.CH_3)_2HJ$, Smp. — 18° (Smp. der HJ — 50°, des Acetons — 96°), mit HBr eine Verb. $(CH_3)_2C:O:HBr$, Smp. — 9° (Smp. der HBr — 86°), mit HCl eine Verb. $(CH_3.CO.CH_3)_2.5HCl$, Smp. — 85° (Smp. der HCl — 112°). Verbb. des *Äthyläthers*: $(C_2H_5)_2O.HJ$, Smp. — 18° (Smp. des festen Äthers — 117°). Die von Messinger und Engels[1]) beschriebene Verb. $(C_4H_{10}O)_2.HJ$ konnte nicht erhalten werden. $(C_2H_5)_2O.HBr$, Smp. — 40°. $C_4H_{10}O.5HCl$, Smp. — 92°. Die von Friedel[2]) angenommene Verb. $(CH_3)_2O.HCl$ ist nur ein Gemisch. *Äthylalkohol* gibt mit HJ eine Verb., welche wegen des abnorm niedrigen Smp. nicht analysiert werden konnte. Verbb. des *Propylalkohols*: $C_3H_7OH.2HJ$, Smp. — 65°; $C_3H_7.OH.2HBr$; $C_3H_7OH.5HCl$. Auch gemischte Äther bilden mit Halogenwasserstoffsäuren Additionsverbb., z. B. *Anisol* mit HBr eine solche mit der wahrscheinlichen Formel $(CH_3)(C_6H_5):O:HBr$, welche somit ein asymmetrisches O-Atom enthält und daher voraussichtlich in optisch aktive Komponenten gespalten werden kann. *Fa.*

James Wallace Walker und Arthur Spencer. Verbindungen von Aluminiumchlorid mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen[3]). — Die Darst. geschah, unter Ausschluß von W., in CS_2-Lsg., dessen Überschuß durch einen Luftstrom entfernt wurde. Folgende Körper lieferten Doppelverbb.: *Äther*: $C_4H_{10}O.AlCl_3$, große, braune Platten. *Anisol*, $C_7H_8O.AlCl_3$, große, rötliche Kristalle. *Benzoësäureäthylester*: $C_9H_{10}O_2.AlCl_3$, weiße, federförmige Kristalle. *Mandelsäuremethylester*: $C_9H_{10}O_3.4AlCl_3$, blaßgelbes, körniges Pulver. *Oxalsäurediäthylester*: $C_6H_{10}O_4.AlCl_3$, weißes, flockiges Pulver. *Malonsäurediäthylester*: $C_7H_{12}O_4.AlCl_3$, dickes, gelbes Öl. *Essigsäure*: $C_2H_4O_2.4AlCl_3$, gelbe Körner. *o-Nitrotoluol*, $C_7H_7NO_2.AlCl_3$, gelbe Kristalle. *Dinitrobenzol*: $C_6H_4N_2O_4.AlCl_3$, flüssig, in der Kälte halbfest. Zwischen der Anzahl der O-Atome einer Substanz und der Anzahl von Moll. $AlCl_3$, mit welchen dieselbe in Verb. tritt, besteht somit keine Beziehung. Der O scheint manchmal mehr als vierwertig zu sein. Bei Versuchen, das Mol.-Gew. der Verb. $C_7H_7NO_2.AlCl_3$ (s. o.) in *o-Nitrotoluollsg.* zu bestimmen, zeigte sich, daß letzteres dimorph ist: Smp. — 10° bzw. — 4,25°. Das Mol.-Gew. der obigen Verb. scheint mit steigender Konz. der Lsg. zu sinken. *Fa.*

Maurice Delacre. Über Isomerisation[4]). — Theoretische Betrachtungen, aus denen folgendes hervorgehoben sein mag: Die Theorie der festen *Valenz* erklärt vortrefflich die Isomerie, widerspricht aber den Tatsachen der Isomerisation. Ein besonderes Feld der letzteren ist die vollständige und nicht umkehrbare Isomerisation, die man ohne Bedenken molekulare Umlagerung nennen darf. Ganz verschieden davon

---

[1]) Ber. **21**, 326; JB. f. 1888, S. 2217. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **24**, 166, 241. — [3]) Chem. Soc. J. **85**, 1106—1110. — [4]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 950—954.

ist der vom Vf. näher untersuchte Fall des *Pinakolins*. Vf. faßt seine (nicht speziell mitgeteilten) Resultate in den Sätzen zusammen: 1. Das Pinakolin wird ebensowohl aus einer symmetrischen Verb. erhalten (Pinakon, Pinakonbromid), wie aus einer unsymmetrischen (Trimethylessigsäure, Pinakolinbromid). 2. Das Pinakolin reagiert in gewissen Fällen quantitativ als symmetrische, in anderen quantitativ als unsymmetrische Verb. 3. Die unsymmetrischen Derivate des Pinakolins können auf den symmetrischen und die symmetrischen auf den unsymmetrischen Typus zurückgeführt werden. Dennoch kann das Pinakolin nicht mit den tautomeren Verbb. verglichen werden. Vf. kommt sodann auf den Begriff des chemischen Individuums. Er bezweifelt z. B., daß Propyl- und Isopropylalkohol chemische Individuen mit bestimmten Formeln seien. Bei den Amylalkoholen widerspreche der Fall der Isomerisation allen strengen Prinzipien der organischen Chemie. *S.*

Rudolf Schenck und E. Ellenberger. Über eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen [1]). — Die Methode beruht auf der Tatsache, daß die Abnahme der *molekularen Oberflächenenergie* mit steigender Temperatur bei tautomeren Flüssigkeiten wesentlich kleiner ist als bei normalen. *Fa.*

C. A. Bischoff. Materialien der Stereochemie [2]). — In den vorliegenden beiden Bänden der „Materialien der Stereochemie" sind die Arbeiten des in Rede stehenden Gebietes aus den Jahren 1894 bis 1902 zusammengetragen und in Referaten wiedergegeben, die sich nach Anordnung und Form der in diesem Jahresbericht geübten Art der Berichterstattung anschließen. Auf das Jahr 1894 wurde zurückgegangen, um einen Anschluß an das 1894 erschienene „Handbuch der Stereochemie" von C. A. Bischoff und P. Walden zu gewinnen, in welchem die bis dahin erschienene einschlägige Literatur behandelt ist. Da beabsichtigt ist, die „Materialien der Stereochemie" künftig alljährlich erscheinen zu lassen, so wird die chemische, referierende Literatur dadurch eine ständige Erweiterung in Gestalt eines Jahresberichtes der Stereochemie erfahren. Gegliedert wird der behandelte Stoff in die 4 Hauptgruppen: Allgemeine Stereochemie, Optische Isomerie, Geometrische Isomerie optisch inaktiver Körper, Beziehungen zwischen räumlichen Verhältnissen und chemischen Rkk. nebst zahlreichen Unterabteilungen. Die Übersicht wird durch ein umfangreiches systematisches Inhaltsverzeichnis erleichtert, welches die 9 Berichtsjahre umfaßt. Das Kapitel der optischen Isomerie wurde für 1894 von E. Wedekind, für 1896 von P. Walden bearbeitet. *Kp.*

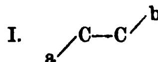
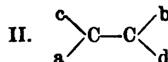
E. Wedekind. Stereochemie [3]). — Entsprechend dem Charakter der „Sammlung Göschen" ist der Gegenstand knapp, aber umfassend behandelt. Außer den optisch aktiven, geometrisch isomeren und cis-trans-isomeren C-Verbb. werden noch besprochen: Stereochemie des dreiwertigen und des fünfwertigen N, des S, Se, Sn, der sonstigen anorganischen Verbb., endlich die „sterische Hinderung". In jedem

---

[1]) Ber. 37, 3443—3447. — [2]) I. Bd., 1894—1898; CXXXVI u. 840 Seiten; II. Bd., 1899—1902; 1137 Seiten. Groß 8°. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904. — [3]) Leipzig, Sammlung Göschen, Nr. 201. Klein 8°. 106 Seiten. 80 Pf.

einzelnen Abschnitt werden die Methoden der Konfigurationsbestimmung an Beispielen erläutert. *A.*

P. Pfeiffer. Beitrag zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen speziell der ungesättigten Systeme[1]). — Vf. verwirft die Hypothese von der konstanten Valenz des Kohlenstoffatoms und gibt den Acetylenverbb. die Formel I, den Äthylenverbb. Formel II.

I.  II. 

Zunächst prüft Vf. seine Anschauung an dem Verhalten der Fumar- und Maleïnsäure und findet, daß die bei diesen beiden Körpern gefundenen Reaktionen sich — mit einer Ausnahme — gut mit seiner Theorie vertragen. Diese wird z. B. dadurch bestätigt, daß aus Acetylendicarbonsäure durch Anlagerung die Trans-Formen der Äthylenverbb. entstehen oder daß Fumarsäure durch Anlagerung von Cl_2 die Mesoform der Dichlorbernsteinsäure gibt. Die Folgerung wäre, daß β-Chlorcrotonsäure die trans-, β-Chlorisocrotonsäure die cis-Verb. wäre. Ähnliche Vertauschungen gegenüber der üblichen Formulierung müßten bei den Butylenen, der Angelicasäure und Tiglinsäure und bei den Stilbenen vorgenommen werden. *Fu.*

E. H. Archibald und D. McIntosh. Die Schmelzpunkte von festem Chloroform, Toluol und Äther[2]). — Mit Hilfe des H-Thermometers wurde gefunden: *Chloroform* ($Sdp._{755}$ 60,4°), Smp. — 63,2°. *Äther* ($Sdp._{757}$ 34,2 bis 34,7°), Smp. — 117,6°. *Toluol* ($Sdp._{765}$ 110,2 bis 110,6°), Smp. — 97 bis — 99°. Ein gut durchgerührtes Gemisch von fester CO_2 und Ä. gibt eine bemerkenswert konstante Temperatur von ungefähr — 79,5°. Reduziert man mit Hilfe einer guten Wasserpumpe den Druck über dem Gemisch, so lassen sich konstante Temperaturen bis herab zu — 103° erreichen. *Fa.*

Fr. Kutscher und Otori. Ein Apparat für Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender Substanzen[3]). — In einem als Luftbad dienenden Quarzkolben hängt ein Reagenzglas, in diesem das Thermometer und das Schmelzpunktsröhrchen. Wird letzteres weit und konisch gewählt, so können mit dem Apparat auch Bestimmungen des *Explosionspunktes* gefahrlos ausgeführt werden. *Fa.*

Hugh Ramage. Die Siedepunkte homologer Verbindungen[4]). — Der Siedepunkt kann nach folgender Formel berechnet werden: T[5]) $= a[M(1-2^{-n})]^{1/3}$, wo M das Mol.-Gew., n die Anzahl der C-Atome im Mol. und a eine vom Druck abhängige Konstante ist. Für die Drucke (P) 15, 30, 50, 100, 760 mm gilt die annähernde Gleichung $a = 23{,}5\,P^{0,07}$, für 760 mm ist 37,3775 der Mittelwert für a. Für die Alkohole und Ketone vereinfacht sich die obige Formel in folgender Weise: $T = 286{,}2 + 1{,}41\,M$; $T = 209{,}14 + 1{,}9286\,M$; $T = 250{,}07 + 1{,}4643\,M$. Durch vier Tabellen wird gezeigt, daß bei den *Paraffinen* (bis $C_{16}H_{34}$), *Alkoholen*, *Aldehyden* (abgesehen vom Formaldehyd) und *Ketonen* die berechneten und die tatsächlichen Werte gut übereinstimmen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 40—62. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 305—306. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **42**, 193—194. — [4]) Chem. News **89**, 265—266. — [5]) In Graden Fahrenheit.

Die niedrigen Glieder der Säurereihen zeigen Abweichungen wahrscheinlich infolge molekularer Assoziation. *Fa.*

Emil Fischer und Franz Wrede. Über die Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen[1]. — Mittels einer neuen Bombe, welche vor der Berthelot-Mahlerschen einige Vorzüge hat und mittels eines neuen elektrischen Verfahrens wurde die Verbrennungswärme (in Wattsekunden und in Kalorien) bestimmt von: *Benzoësäure, Naphtalin, Rohrzucker, Phenylessigsäure, Glycocoll, Alanin, Leucin, Glycinanhydrid, Alaninanhydrid, Leucinimid, Glycylglycin, Glycylglycinester, Glycylglycincarbonsäure, α- und β-Carbäthoxyglycylglycinester, Leucylglycylglycin, Isoserin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylglycocoll, Anilinessigsäure, Anhydrid der Benzalhippursäure, Benzalhippursäure, Benzoylphenylalanin, Phenylalanin, Barbitursäure, C C-Diäthylbarbitursäure, Seidenfibrin, 4- und 5-Methyluracil, 4-Methylhydrouracil, Phenyluracil. Capronsäure, Hydrosorbinsäure, Sorbinsäure.* Es ergab sich, daß die Bildung der *Polypeptide* und *Diacipiperazine* aus den Aminosäuren eine endothermische Rk. ist. *Fa.*

P. Lemoult. Über die Verbrennungswärme der schwefelhaltigen organischen Verbindungen. Bemerkungen über die Halogenverbindungen[2]. — Die für die Verbrennungswärme einiger S-haltiger Verbb., wie *Amylmercaptan, Amylsulfid, Sulfocyanmethyl* und *-äthyl, Isosulfocyanmethyl*, experimentell gefundenen Werte werden durch Berechnung mittels gewisser Formeln kontrolliert. Die Bildungswärme des *oktaëdrischen S-Mol.* aus seinen Atomen ist — 118,2 Cal. Eine Doppelbindung zwischen C und S vermindert die berechnete Verbrennungswärme um 12 Cal. Die *Thiophen*formel mit nur einfachen Bindungen ist die richtigere. Bei den Halogenverbb.: *Methylenchlorid, Monochlorbenzoësäure, Amylbromid, Methylenjodid* war die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten nicht ganz befriedigend. Die Bildungswärme der *Halogenmoleküle* aus den Atomen beträgt für Cl_2 + 31 Cal., Br_2 + 1 Cal., J_2 — 19 Cal. *Fa.*

Aldo Bolis. Über den Geruch organischer Verbindungen[3]. — *Geruch* zeigen hauptsächlich die Aldehyde, Ketone und Ester, weil sie allgemein flüchtiger sind als die Alkohole, Säuren usw. Alle Ursachen, welche eine Erniedrigung des Sdp. herbeiführen, begünstigen die Riecheigenschaften, z. B. Anhäufung von Methylgruppen: Isobutylalkohol riecht stärker als Butylalkohol, die natürlich vorkommenden Riechstoffe, wie Citral, Citronellal usw., gehören zur Iso-, nicht zur Normalreihe. Hauptsächlich die *Esterifizierung* begünstigt den Geruch: Essigsäure und Benzylalkohol sind keine eigentlichen Riechstoffe, wohl aber Essigsäurebenzylester (im Jasminblütenöl); Anisaldehyd riecht stärker als Salicylaldehyd. Auch durch *Lactonbildung* kann eine Substanz ein Riechstoff werden: o-Cumarsäure und Cumarin, o-Oxymethylbenzoësäure und Phtalid. Durch Salzbildung wird der Geruch aufgehoben. Bestimmten organischen Gruppen ist ein bestimmter Geruch eigen: Die Phtalide riechen nach Sellerie, die Gruppe $C_6H_5-CH=CH-$ bedingt den Zimtgeruch usw. Die anscheinend verschiedenen Gerüche der Homologen

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 687—715. — [2]) Compt. rend. 139, 131—134. — [3]) Chemikerzeit. 28, 61—62.

mancher Reihen, z. B. der niedrigen Homologen der Fettsäurereihe, zeigen bei aufmerksamer Prüfung viel Gemeinsames. *Fa.*

J. Klimont. Über den Geruch organischer Verbindungen [1]). — Vf. erhebt unter Bezugnahme auf sein Buch: „Die synthetischen und isolierten Aromatika" Prioritätsansprüche gegenüber Bolis [2]). *Fa.*

George A. Clowes in Eastbourne und Ernest P. Hatschek in Needham Market. Verfahren zum Entfärben und Klären organischer Flüssigkeiten. [D. R.-P. Nr. 156 151] [3]). — Als Entfärbungs- und Klärmittel werden ganz oder teilweise von ihrem Inhalte befreite, abgetötete Hefezellen verwendet. *Oett.*

Alfred Wohl, Charlottenburg. Verfahren zum Chlorieren mit Sulfurylchlorid. [D. R.-P. Nr. 146 796] [4]). — Man kann im großen mit SO_2Cl_2 unter Druck chlorieren unter Anwendung eines Digestors, der mit Rückflußkühlung und hinter dieser mit einer Einrichtung zum Ablassen der entstehenden Gase, HCl und SO_2, versehen ist. Zum Ablassen kann ein regulierbares Ventil dienen. Es werden Beispiele für die Chlorierung von Essigsäure und Toluol in der Patentschrift angegeben. *Bsch.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen. [D. R.-P. Nr. 152 063] [5]). — Die *elektrolytische Oxydation organischer Substanzen* wird in Ggw. geringer, als Sauerstoffüberträger wirkender Cerverbb. vorgenommen. Ein Lösungsmittel ist hier selbst bei den schwer angreifbaren Kohlenwasserstoffen nicht erforderlich. *Sd.*

P. Freundler. Über Acylierung in Gegenwart von Pyridin. I. Benzoylierung in Gegenwart von Pyridin [6]). — Die Benzoylierung in Ggw. von Pyridin in der Wärme ist immer ebenso energisch und oft noch energischer als diejenige in Ggw. von Alkali in der Kälte. Sie liefert immer die Endprodd. der Substitution, abgesehen von den Fällen, bei denen beständige Anhydride entstehen. *Mannit* liefert nicht nur ein Dibenzoylderivat, sondern *Dekabenzoylanhydrodimannit*, $CH_2(COOC_6H_5).(CH.COOC_6H_5)_4.CH_2.O.CH_2.(CH.COOC_6H_5)_4.CH_2.COOC_6H_5$, feine Nadeln, Smp. 155 bis 156°, l. in heißem Aceton und heißer Essigsäure, fast unl. in A., und außerdem wahrscheinlich ein normales *Hexabenzoylderivat*, Smp. 145 bis 150°, das aber nicht rein zu erhalten war. Auch die Benzoylierung des *Hydrazins* in Ggw. von Pyridin bleibt nicht bei einem Dibenzoylderivat stehen, sondern liefert *Tetrabenzoylhydrazin*, $N(COC_6H_5)_2.N(COC_6H_5)_2$, weiße Prismen, Smp. 238 bis 239°, wl. in A. und Essigsäure, sehr beständig gegen J und Alkalien. Ähnlich wie mit Ä. [7]) reagiert Benzoylchlorid auch mit *Malonester* in Ggw. von Pyridin, es entstehen u. a. Benzoësäureäthylester und Mono- und Dibenzoylmalonester. *Fa.*

P. Freundler. Über Acylierung in Gegenwart von Pyridin. II. Anwendung des Pyridins zur Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Amidoderivate [8]). — Die Einführung aromatischer Säure-

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 111. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Patentbl. 25, 1876. — [4]) Daselbst, S. 1. — [5]) Daselbst, S. 1088. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 31, 616—621. — [7]) Vgl. Wedekind, Ber. 34, 2081. — [8]) Bull. soc. chim. [3] 31, 621—629; vgl. auch Compt. rend. 137, 712; JB. f. 1903, S. 1207.

radikale gelingt auf obigem Wege sehr leicht, in der Regel tritt das erste schon in der Kälte, das zweite bei Wasserbadtemperatur an den N. Ungleich schwieriger ist die Einführung aliphatischer Säureradikale, weil verschiedene sekundäre Rkk. eintreten. Einmal bilden sich aus dem Säurechlorid durch Einw. von Pyridin Derivate der Dehydracetsäure, ferner wirkt ein Gemisch des Säurechlorids mit Pyridin vielfach als wasserentziehendes Mittel, und schließlich werden die aliphatischen durch die aromatischen Säureradikale verdrängt: *Acetamid* gibt mit Benzoylchlorid und Pyridin schon in der Kälte *Dibenzamid*, *Acetanilid* in der Wärme *Dibenzanilid*, Acetbenzamid läßt sich aus Benzamid und Acetylchlorid (+ Pyridin) überhaupt nicht darstellen. *Benzoyl-p-toluylanilin*, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5)(CO.C_6H_4.CH_3)$, weiße Blättchen, wl. in kaltem A., Smp. 159°. *Benzoylbenzolsulfanilid*, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5)(SO_2.C_6H_5)$, bildet entweder lange, weiße Nadeln vom Smp. 104° oder kurze, dicke Prismen vom Smp. 114°. Die letzteren gehen durch Fällen der Pyridinlsg. mit W. in die niedriger schmelzende Modifikation über, welche ihrerseits schon durch bloßes Zerreiben in die höher schmelzende zurückverwandelt wird. *Dibenzolsulfanilid*, $C_6H_5.N(SO_2.C_6H_5)_2$, große Tafeln oder Prismen, unl. in W., Smp. 144°. *p-Toluyl-o-hydrazotoluol*, $C_{22}H_{22}N_2O$, weiße Prismen, Smp. 132°. *Benzoyl-p-toluyl-o-hydrazotoluol*, $C_{29}H_{26}N_2O_2$, Prismen, Smp. 182°. *Isobutyrylbenzanilid*, $C_{17}H_{17}NO_2$, Prismen, Smp. 83°, ll. in allen Lösungsmitteln. *Isobutyrylacetanilid*, $C_{12}H_{15}NO_2$, Nädelchen, Smp. 49 bis 50°. *Isobutyrylacetamid*, $C_6H_{11}NO_2$, verfilzte Nadeln, bei 160 bis 170° sublimierend, Smp. (in zugeschmolzener Kapillare) 178°. Wenn die unsymmetrischen, aliphatisch-aromatischen Amide einige Minuten über ihren Smp. erhitzt werden, so erstarren sie beim Erkalten nur teilweise. *Fa.*

Erich Baum. Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen mit Chloroform [1]). — Der sehr einfache Apparat wird durch eine Zeichnung nebst Beschreibung veranschaulicht. *Fa.*

H. Winter. Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen mit Chloroform [2]). — Prioritätsansprüche gegenüber Baum [3]). *Fa.*

Organische Analyse. — R. von Walther. Die historische Entwickelung der organischen Elementaranalyse und eine neue Modifikation derselben [4]). — Im historischen Teile wird der Entwickelungsgang der verbrennungsanalytischen Bestimmungen von C, H und N bei organischen Körpern eingehend von Lavoisier an bis zur Neuzeit besprochen. Die vom Vf. vorgeschlagene, neue Modifikation der Verbrennungsanalyse besteht darin, daß er molekulares CuO-Pulver in Kombination mit Pt verwendet. Bei S und halogenhaltigen Substanzen wird eine Mischung von PbO_2 und Ag vorgelegt, die bei stickstoffhaltigen Körpern eventuell auftretende Stickoxyde zurückhalten soll. Ein Intensivofen ist nicht nötig, und ein kleines Brennerarrangement, ähnlich dem Kopferschen und Dennstedtschen System mit einem Gleitbrenner dient zum Heizen des Rohres, das in eine Hülse von Asbestdrahtnetz eingeschoben wird. Der vordere Rohrteil mit PbO_2 und Ag ist von einem Kasten umgeben,

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 1172. — [2]) Daselbst, S. 1271. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Pharm. Centr.-H. 45, 489—493, 509—518.

und dieser Rohrteil wird auf 150° erhitzt. Vf. beschreibt dann die Herstellung von CuO, Pt-Asbest, von PbO_2, Ag-Asbest, sowie die Ausführung der Analyse selbst. Zur N-Bestimmung benutzt Vf. sog. gepudertes CuO, das er bereitet, indem er CuO-Drahtstückchen durch Schütteln mit mol. CuO-Pulver, dem etwas Pt-Mohr zugemischt war, überzieht. Vf. beschreibt dann die Ausführung einer N-Analyse und führt zum Schlusse eine Anzahl Beleganalysen an. *Tr.*

Fritz von Konek. Über elektrische Elementaranalyse [1]. — Der *elektrische Verbrennungsofen* von Heraeus wird warm empfohlen, trotzdem er auch noch einige Mängel zeigt. Das Arbeiten damit ist reinlicher und gesünder als bei Gasheizung. Vf. hat den Ofen für die Zwecke der Kohlenanalyse mit dem PbO_2-Luftbad der Methode Kopfer-Dennstedt kombiniert. *Fa.*

M. Dennstedt. Zur vereinfachten Elementaranalyse [2]. — Vf. verteidigt seine bekannte Pt-Quarz-Methode gegen verschiedene Einwände. Wenn in allen Phasen des Prozesses ein genügender O-Überschuß vorhanden ist, so ist es ausgeschlossen, daß flüchtige Substanzen den glühenden Pt-Quarz unverbrannt passieren, und auch Petroleum und Petroleumprodd. liefern richtige Resultate. Wenn zuweilen über 100 Proz. gefunden werden, so ist die Differenz stets W., welches durch den Gasstrom in den Absorptionsgefäßen abgelagert wird. Es kann z. B. von den Kautschukverbb. stammen, welche nie befeuchtet werden dürfen. Bei der geringen Menge des schwer verbrennlichen C kann der Pt-Quarz durch einen spiralförmig aufgerollten Streifen Pt-Blech vollkommen ersetzt werden. *Fa.*

John Norman Collie. Methode zur raschen Elementaranalyse gewisser organischer Verbindungen [3]. — Eine gewogene Menge Substanz wird in einer Röhre aus Hartglas mit einem gemessenen Vol. O verbrannt, die hierbei eingetretene Vol.-Verminderung gemessen, alsdann die CO_2 durch KOH absorbiert und abermals die Vol.-Verminderung gemessen. Aus beiden Daten läßt sich der Gehalt an C und H berechnen. Die Ausführung des Verfahrens wird eingehend beschrieben, der zugehörige App. durch Zeichnung verdeutlicht. Die Methode ist nur anwendbar für Substanzen, welche außer C, H, O keine weiteren Elemente enthalten und welche im Vakuum nicht merkbar flüchtig sind; sie hat aber andererseits den Vorteil, daß sie nur etwa 12 bis 40 mg Substanz und 1 Stunde Zeit erfordert und trotzdem genau ist. *Fa.*

Nic. Wolff. Praktischer Absorptionsapparat für Verbrennungsanalysen usw. [4]. — Das Einfüllen von P_2O_5 in U-Röhren ist unbequem. Als Ersatz für letztere werden Wägegläschen in Form von Erlenmeyerkölbchen mit eingeschliffenen Stopfen und seitlichen Rohransätzen empfohlen, welche durch Zeichnung und Beschreibung veranschaulicht sind. *Fa.*

Fritz von Konek. Natriumperoxyd in der qualitativen organischen Analyse; ein einfacher Ersatz der Lassaigneschen Stickstoffprobe [5]. —

[1]) Chemikerzeit. 28, 1126—1127. — [2]) Daselbst, S. 35—36; Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 275—279. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 1111—1116. — [4]) Chemikerzeit. 28, 644. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 771—774.

Mit Hilfe von Na_2O_2, welches als Verunreinigungen meist nur etwas Na_2CO_3 und Cl enthält, lassen sich alle Elemente organischer Verbb., mit Ausnahme von H und O, sehr rasch qualitativ nachweisen. In einem explosionssicheren Ni- oder Stahlcylindertiegel [1]) wird eine Messerspitze der zu untersuchenden, feinst gepulverten Substanz mit 5 bis 10 g trockenem Na_2O_2 gemischt, und nach Aufschrauben des Deckels, welcher eine 10 cm lange vertikale Röhre trägt, wird durch die letztere ein Stückchen glühenden Eisendrahts eingeworfen, welcher das Gemisch zur Explosion bringt. Das Rk.-Prod. wird mit lauem W. ausgelaugt. C bildet CO_2 bzw. Na_2CO_3 in beträchtlicher Menge, auf bekanntem Wege nachzuweisen. N geht in allen Fällen in N_2O_5 über, bei leicht flüchtigen Substanzen wird zweckmäßig noch eine Messerspitze Zucker, Campher oder Naphtalin zugemischt. N_2O_5 wird mit Diphenylamin nachgewiesen. Die Halogene gehen in Halogenate über, welche vor der HNO_3-Probe zu entfernen sind. Dies geschieht durch Reduktion mit KJ oder SO_2 und Fällung mit $AgSO_4$. S wird zu SO_3, P zu P_2O_5 verbrannt. Die Halogene lassen sich nach der Reduktion mit KJ durch Ausschütteln mit Chlf. oder CS_2, welche sich purpurn oder violett färben, nachweisen, die minimale Cl-Menge im Na_2O_2 stört kaum. Die selteneren Elemente: As, Se, Fe, B, Pb gehen in Arseniate, Seleniate, Tellurate, Borate, Antimoniate über, Schwermetalle bleiben als Oxyde oder Hydroxyde ungelöst. *Fa.*

Fritz von Konek. „Natriumsuperoxyd-Baryt"-Methode; ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer, hauptsächlich schwer verbrennlicher und explosiver Verbindungen [2]). — Die Substanz wird in bekannter Weise [3]) mit Na_2O_2 verbrannt und die gebildete CO_2 bestimmt. Bedingung ist ein äußerst feines Zerkleinern (Beuteln) der Substanz, ein genügender Überschuß an Na_2O_2 (12 g auf 0,5 g, bei C-reichen bzw. schwer verbrennlichen Körpern auf 0,25 g Substanz) und ein sehr inniges Durchmischen. Das Auslaugen usw. muß natürlich mit CO_2-freiem W. geschehen, dem CO_2-Gehalt des Na_2O_2 ist durch einen blinden Versuch Rechnung zu tragen. Die Lsg. wird auf 500 ccm gebracht, hiervon werden 100 bzw. 200 ccm (entsprechend 0,1 g Substanz) mit 20 bis 25 ccm einer $BaCl_2$-Lsg. von bekanntem Gehalt (1 ccm entspricht ungefähr 5 mg C) gefällt, zu 200 bzw. 250 ccm aufgefüllt und in 100 bzw. 125 ccm des Filtrats das überschüssige Ba durch H_2SO_4 gefällt und gravimetrisch bestimmt. Salicylsäure, Cinchonin, Nitrosotetrahydrocinchoninnitrat (sehr schwer verbrennlich) usw. gaben gute Resultate. Bei S-haltigen Substanzen ist natürlich die aus dem S gebildete und anderweitig [4]) bestimmte SO_3 in Rechnung zu ziehen. *Fa.*

Fritz von Konek und Arthur Zöhls. Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd [5]). — Nur bei Substanzen, welche, wie die *Mehle,* wenig Aminoamid-N enthalten, läßt sich letzterer mit Hilfe von Na_2O_2 quantitativ in N_2O_5 überführen. Auf 0,5 g bei

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 516; JB. f. 1903, S. 331 f. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 888—891. — [3]) Vgl. das vorangegangene Referat. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 516; JB. f. 1903, S. 331 f. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1093—1095.

100 bis 102° getrocknetes Mehl werden insgesamt etwa 18 g Na_2O_2 und 1 g eines Gemisches von 2 Tln. Persulfat und 1 Tl. Weinsäure angewendet. Die erhaltene $NaNO_3$-Lsg. wird nach Devarda mit A. und Al-Cu-Legierung red. und das NH_3 in 25 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 destilliert, Indicator Kongorot. Kontrollversuche nach dem Kjeldahl-Verfahren gaben gut übereinstimmende Resultate. *Fa.*

Fritz von Konek und Arthur Zöhls. Natriumperoxyd in der organischen Analyse[1]). — Erwiderung auf eine Notiz von H. Pringsheim[2]). Auch bei schwer verbrennlichen und N-reichen Substanzen gelingt es mit Hilfe eines großen Überschusses an Na_2O_2, bis zu 90 Proz. des N in $NaNO_3$ überzuführen, was durch Beispiele belegt wird. *Fa.*

Hans H. Pringsheim. Über den Gebrauch des Natriumsuperoxydes zur qualitativen Analyse organischer Substanzen[3]). — In einem eisernen Probierröhrchen wird die Substanz mit Na_2O_2, dem etwa 4 Proz. Naphtalin oder Zimtsäure beigemischt sind, erhitzt. Das Rk.-Prod. wird in W. gelöst und die Lsg. zur Hälfte mit HNO_3, zur Hälfte mit HCl angesäuert. Die erste Hälfte prüft man auf *Halogene*[4]) und *Phosphor*, die zweite auf *Schwefel* und *Arsen*. *Fa.*

Hans H. Pringsheim. Analyse organischer Substanzen mit Hilfe von Natriumsuperoxyd[5]). — Die schon früher[6]) beschriebene Methode zur Bestimmung von *Cl*, *Br*, *J* gibt bei festen organischen Substanzen gute, bei Fll. aber zu niedrige Resultate. Sie wurde daher in der Weise abgeändert, daß der Deckel nicht lose auf dem Tiegel aufliegt, sondern aufgeschraubt wird. Die Zündung geschieht mittels eines durch eine Öffnung des Deckels bis auf den Boden reichenden, durch eine Glaskapillare isolierten, ganz feinen Kupferdrahtes, welcher auf elektrischem Wege zum Schmelzen gebracht wird. Nunmehr gaben auch Brombenzol usw. richtige Resultate. Zur Bestimmung von *Phosphor* und *Arsen* verwendet man zweckmäßig einen Ag-Tiegel und anstatt der 16- bis 18fachen etwa die 25fache Menge Na_2O_2. P_2O_5 wird in üblicher Weise mit Mg-Mixtur gefällt, bei der As-Bestimmung wird die alkalische Lösung zweimal mit HNO_3 eingedampft, um etwaige As_2O_3 sicher in As_2O_5 überzuführen. Versuche zur Bestimmung des *N* gaben bis jetzt stets zu niedrige Resultate, wahrscheinlich weil ein Teil des N in N_2O_3 übergeführt wird. *Fa.*

V. Castellana. Methode zum Nachweis von Stickstoff in organischen Substanzen[7]). — Vf. hat die bekannte Lassaignesche Methode in der Weise abgeändert, daß die Substanz nicht mit metallischem Na oder K, sondern mit einem Gemisch von Na_2CO_3 oder besser K_2CO_3 und Mg-Pulver, welchem Gemisch zweckmäßig noch kleine Stückchen Stanniol zugefügt werden, erhitzt wird. Die Wirkung ist dieselbe, das Carbonat wird zu Metall reduziert und letzteres in NaCN bzw. KCN übergeführt, das in bekannter Weise als Berliner Blau nachgewiesen wird. Die Methode ist einfach, praktisch und allgemein anwendbar, während die ursprüngliche Lassaignesche Methode in manchen Fällen versagt. *Fa.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1887. — [2]) Daselbst, S. 1454. — [3]) Ber. **37**, 2155—2156. — [4]) Vgl. Pringsheim, Ber. **36**, 4244; JB. f. 1903, S. 324. — [5]) Amer. Chem. J. **31**, 386—395. — [6]) Ber. **36**, 4244; JB. f. 1903, S. 324. — [7]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 357—360.

Anton Landsiedl. Zur Dumasschen Stickstoffbestimmung[1]). — Vf. hat eine Meßröhre konstruiert, welche bei leichter und sicherer Handhabung die Vorzüge der seither üblichen App. mit denen des einfachen Eudiometers vereinigt, ohne deren Nachteile zu besitzen. Wie mit der neuen Meßröhre zu arbeiten ist, wird eingehend beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. *Fa.*

H. C. Sherman, C. B. Mc Laughlin und Emil Osterberg. Stickstoffbestimmung in Futtermitteln und physiologischen Produkten[2]). — Auf Grund verschiedener Versuchsreihen wird als bestes Verfahren folgendes empfohlen. Die Probe wird mit 20 ccm konz. H_2SO_4 und 0,7 bis 1 g Hg vorsichtig bis zum Aufhören des Schäumens erhitzt, hierauf mit 10 bis 15 g K_2SO_4 gekocht. Nach $^1/_2$ Stunde ist Farblosigkeit eingetreten, worauf aber noch eine weitere $^1/_2$ Stunde gekocht werden muß, um sämtlichen N in $(NH_4)_2SO_4$ überzuführen. *Fa.*

H. C. Sherman und M. J. Falk. Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen[3]). — Die Versuche von Sherman, Laughlin und Osterberg[4]) wurden fortgesetzt und deren Resultate bestätigt gefunden. Bei sehr widerstandsfähigen Substanzen: Alkaloiden, Kohlen usw., muß nach dem Farbloswerden der Fl. nicht nur $^1/_2$, sondern 2 Stunden, somit insgesamt 3 Stunden lang gekocht werden. *Fa.*

M. Siegfried. Ein Kjeldahlapparat[5]). — Das Stoßen bzw. Springen der Kolben wird dadurch vermieden, daß dieselben während des Erhitzens in beständiger Bewegung erhalten werden. Der App. ist durch Zeichnung veranschaulicht. *Fa.*

Eduard Jalowetz. Zur Stickstoffbestimmung[6]). — Bei der *Stickstoffbestimmung* nach Kjeldahl kann aus dem Glase des Dest.-Aufsatzes und des Kühlrohrs Alkali ins Destillat übergehen, was zu hohe Resultate bedingt. *Fa.*

K. Barelt und H. Schönewald. Wie weit beeinflußt die Alkalinität des Glases die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen[7])? — Die Angabe von Jalowetz[8]) wird bestätigt. Es empfiehlt sich, durch neue App. erst einige Stunden Dampf durchzuleiten und die Dest. möglichst bald nach Übergang des NH_3 abzubrechen. *Fa.*

H. Baubigny und G. Chavanne. Neue Methode zur Halogenbestimmung in organischen Körpern: Chlor und Brom[9]). — Bei der von den Vff. schon früher[10]) angegebenen Methode der J-Bestimmung werden Cl und Br als solche frei, und es ist nur nötig, sie in einem durch Zeichnung erläuterten App. durch alkalische Na_2SO_3-Lsg. zu absorbieren und nach dem Ansäuern mit HNO_3 in üblicher Weise zu bestimmen. In manchen Fällen wird durch das CrO_3-Gemisch die organische Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur zerstört, in anderen ist Er-

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 643—644. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 367—371. — [3]) Daselbst, S. 1469—1474. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 1—2. — [6]) Allgem. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikat. 1904; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1068. — [7]) Wochenschr. Brauerei **21**, 523; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1068. — [8]) Vgl. das vorangehende Referat. — [9]) Compt. rend. **138**, 85—87; Bull. soc. chim. [3] **31**, 396—401. — [10]) Compt. rend. **136**, 1197; JB. f. 1903, S. 730.

hitzen durch ein Paraffinbad auf 135 bis 140° nötig. Brombenzoësäure, Bromcampher, Dibromanthrachinon, Benzoylchlorvalerolacton, Jodbrombenzol gaben gute, p-Dibrombenzol und Chloranil zu niedrige Resultate. *Fa.*

H. Ingle. Die „Jodzahl" ungesättigter organischer Verbindungen[1]). — Es wurde untersucht, ob die für die Fettanalyse sehr wichtige Bestimmung der *Jodzahl* auch für die gesamte organische Strukturchemie nutzbar gemacht werden kann. Die erhaltenen Resultate sind im wesentlichen folgende: Ein großer Überschuß von JCl ist sowohl bei der Hüblschen als bei der Wijsschen Lsg. aus dem Grunde nötig, weil alle Rkk., welche bei Darst. und Anwendung jener Lsgg. stattfinden, stark umkehrbar sind. Bei der Hüblschen Lsg. muß der Überschuß noch größer sein als bei der Wijsschen, weil die Rk.: $HgCl_2 + 2J_2 = HgJ_2 + 2JCl$ nie vollständig ist, sondern immer ein großer Überschuß freien Jods bleibt. Die Konz. des JCl ist daher nie so groß wie bei Wijs, weshalb dessen Lsg. rascher wirkt und in manchen Fällen höhere Resultate liefert. In der Hübl-Wallerschen Lsg. ist vermutlich eine sehr unbeständige Verb. JCl.HCl vorhanden. Nur wenn die Anziehung der Doppelbindung gegenüber JCl stärker ist als diejenige zwischen JCl und HCl, addiert erstere JCl. Negative Gruppen in Verb. mit den doppelt gebundenen C-Atomen erniedrigen jene Anziehung, sie schützen die Doppelbindung gegen das JCl. Die Stärke dieses Schutzes hängt von der Natur der negativen Gruppe ab, er kann so weit gehen, daß die Verb. überhaupt kein JCl addiert, sogar nicht aus der Wijsschen Lsg., wie z. B. die *Diphenylmaleïnsäure.* Die Hübl-Wallersche Lsg. setzt uns daher in den Stand, sogar verhältnismäßig schwach negative Gruppen an der Doppelbindung zu erkennen. So absorbiert z. B. *Eugenol* aus der HCl-freien Hüblschen Lsg. 6, aus der Hübl-Wallerschen Lsg. nur 2 Atome J. Die bei der Hüblschen Rk. frei werdende Säure ist nicht ein Prod. von Substitutionsprozessen, sie entsteht vielmehr durch Einw. von W. auf die JCl-Additionsprodd. Dies konnte an dem Beispiel des *Stilbens* und *Styrols* experimentell bewiesen werden. An denselben Beispielen hatte Vf. schon früher gezeigt, daß die Jodchloride durch Einw. von KJ auf ihre alkoh. Lsg. red. werden und J abspalten. Um dies zu vermeiden, ist es nötig, vor der KJ-Lsg. W. zuzusetzen, das die Chlf.-Lsg. der Jodchloride abscheidet und letztere vor der Einw. des KJ schützt. Den Einwand von Harvey[2]), daß blinde Versuche durch den W.-Zusatz Halogen verlieren[3]), erkennt Vf. als richtig an, hält aber trotzdem an der Überzeugung fest, daß die obige Rk. eine beträchtliche Fehlerquelle bei vielen früheren Jodzahlbestimmungen gebildet habe. Die freien *Phenole* absorbieren JCl und scheinen sich demnach wie ungesättigte cyklische Ketone zu verhalten. Ihre Benzoate dagegen absorbieren kein JCl. Zum Schluß wurden noch einige Verbb. mit dreifacher Bindung untersucht, wobei sich zeigte,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 422—428. — [2]) Daselbst, S. 413. — [3]) Als Grund dieses Verlustes nimmt Harvey bei der Wijsschen Lsg. eine Substitution der verd. Essigsäure an; sollte nicht auch eine Einw. des W. auf das Halogen stattfinden? Freies J (ohne KJ) ist gegen W. nicht beständig. *Fa.*

daß letztere weniger Neigung zur Addition von JCl hat als die doppelte, z. B. gibt *o-Nitrophenylacetylen*, $C_6H_4(NO_2).C:CH$, überhaupt keine Jodzahl. Von den Chlorjodadditionsprodd. wurden folgende isoliert: *Eugenolbenzoatjodchlorid*, $C_{17}H_{16}O_3ClJ$, aus A. Blättchen vom Smp. 91°. *Isoeugenolbenzoatjodchlorid*, $C_{17}H_{16}O_3ClJ$, sehr unbeständig. *Benzalacetonjodchlorid*, $C_{10}H_{10}OClJ$, aus A., farblose Nadeln, Smp. 59 bis 60° (Zers.). Ferner wurde neu dargestellt: *Benzalcinnamylidenaceton*, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$, durch Kondensation von Benzalaceton und Zimtaldehyd mittels NaOH, aus A. gelbe Nadeln, Smp. 108°. *Fa.*

Harold Hibbert und John Joseph Sudborough. Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Substanzen[1]). — Die von Tschugaeff[2]) zum qualitativen Nachweis von OH-Gruppen vorgeschlagene Methode (Messen des Gases, welches die zu untersuchende Substanz in äth. Lsg. mit dem Grignardschen Reagens entwickelt: $R.OH + CH_3.MgJ = R.O.MgJ + CH_4$), läßt sich nach Beseitigung verschiedener Fehlerquellen auch zur quantitativen Bestimmung der OH-Gruppen benutzen. Das W. im Nitrometer ist durch Hg zu ersetzen, weil ersteres allmählich die Kautschukstopfen durchdringt und mit dem CH_3MgJ reagiert. Ferner ist die Luft im Rk.-Gefäß durch N zu verdrängen, weil das CH_3MgJ aus ersterer O aufnimmt. Anstatt Ä. ist *Amyläther* zu verwenden, welcher bei Temperaturschwankungen sein Vol. weniger ändert. *α- und β-Naphtol*, *Resorcin*, *Acetoxim*, *Chloralhydrat*, *Salicylsäureäthylester*, *Pyrogallol*, *Hydrochinon* lieferten gute Resultate, dagegen ist die Methode für tautomere Substanzen der Ketoenolform, sowie für Nitroverbindungen nicht anwendbar. *Fa.*

William Edward Barlow. Über die Schwefelverluste beim Verkohlen und Veraschen pflanzlicher Substanzen und über die genaue Schwefelbestimmung in organischen Körpern[3]). — Vf. kommt auf Grund zahlreicher Versuche zu folgenden Resultaten: Beim Verkohlen und in geringerem Maße beim Veraschen von pflanzlichen und Proteïnsubstanzen, sowie von Kohlen findet stets ein Verlust an S statt, veranlaßt durch die Umwandlung eines Teiles des S in flüchtige organische S-Verbb., SO_2 und SO_3. Dieser Verlust findet auch statt, wenn eine zur Bindung obiger Säuren mehr als genügende Menge von Basen vorhanden ist. Er läßt sich vermindern, aber nicht ganz vermeiden durch Zusatz von Na_2CO_3; von letzterem mehr als die doppelte Menge der zu veraschenden Substanz zuzusetzen, ist indessen zwecklos. Auch durch Zusatz von essigsaurem Kalk, $MgO + Na_2CO_3$ usw. lassen sich die S-Verluste niemals ganz vermeiden, die besten Resultate gibt noch das Erhitzen mit Na_2O_2. Als das „theoretisch und praktisch beste Verfahren“ für den obigen Zweck wird eine Abänderung der zuerst von Berthelot angegebenen Methode eingehend beschrieben und durch Zeichnung der angewandte App. erläutert. Die Substanz wird in einer Verbrennungsröhre mit seitlichem Ansatzrohr zuerst im CO_2-Strom verascht, dann im O-Strom vollständig verbrannt. Das flüchtige SO_3

[1]) Chem. Soc. J. 85, 933—938. — [2]) Ber. 35, 3912. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 341—367. Die Arbeit ist unter etwas abgeändertem Titel auch deutsch erschienen: J. f. Landw. 51, 289—313; vgl. Chem. Centr. 75, I, 118—119.

wird durch „Sodaquarz“ absorbiert, die nichtflüchtige Schwefelsäure wird in der Asche bestimmt. *Fa.*

M. E. Pozzi-Escot. Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen [1]). — 1 g Substanz wird mit etwa 15 g *Chromylchlorid* (CrO_2Cl_2) oder anstatt dessen mit 10 bis 15 g CrO_3 und 20 bis 25 ccm konz. HCl erhitzt, wodurch der S vollständig in SO_3 übergeht. Die überschüssige CrO_3 wird durch A. red., die mit W. verd. Lsg. mit $BaCl_2$ gefällt. Das Verfahren ist einfach, kurz und auch für leicht flüchtige Verbb. geeignet. *Fa.*

C. Monthulé. Bestimmung von Phosphor und Arsen in organischen Verbindungen [2]). — Die Substanz wird mit einer 10%igen Lsg. von MgO in HNO_3 (D. 1,38) in einem Porzellantiegel durchtränkt, dann zuerst auf dem Wasser-, dann auf dem Sandbad getrocknet und schließlich vorsichtig geglüht. Der Rückstand wird mit HCl aufgenommen und P_2O_5 und As_2O_5 durch Magnesiamixtur gefällt. Lecithin, Glycerinphosphorsäure usw. gaben gute Resultate. *Fa.*

Hans Meyer. Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen [3]). — Vf. bietet in seiner Anleitung unter eingehender Berücksichtigung der einschlägigen Literatur eine sorgfältige, kritische Zusammenstellung derjenigen Verfahren, die zur Erkennung und Bestimmung gewisser charakteristischer Atomgruppen in organischen Stoffen bisher bekannt geworden sind. Im besonderen handelt es sich um die Methoden zur Bestimmung der folgenden Gruppen: Hydroxyl-, Carboxyl- und Carbonylgruppe, Methoxyl-, Äthoxyl- und Methylenoxydgruppe, Amin-, Imid-, Nitril-, Methylimid- und Äthylimidgruppe, Amidgruppe, Diazo-, Azo- und Hydrazingruppe, Nitroso- und Nitro-, sowie Jodo- und Jodosogruppe; daran schließen sich die Verfahren zur Bestimmung des Peroxydsauerstoffs, sowie der doppelten und dreifachen Bindung. Daß durch das Erscheinen des Buches der Forschung ein Dienst erwiesen wurde, geht schon aus dem Umstande hervor, daß nicht nur von der deutschen Bearbeitung, sondern auch von einer englischen Übersetzung in wenigen Jahren je eine 2. Auflage notwendig wurde. *Kp.*

Wilhelm Kropatschek. Über die quantitative Methoxylbestimmung [4]). — Die HJ muß frei von P sein. Sie wird zweckmäßig durch Kochen von Ameisensäure mit J dargestellt. *Fa.*

O. Gasparini. Über eine neue Methode zur Zerstörung der organischen Substanzen bei toxikologischen Analysen [5]). — Die Substanz wird, nach Entfernung vorhandenen A., in einem Becherglas mit reiner konz. HNO_3 übergossen, durch welche nach einiger Zeit ein elektrischer Strom von 2 bis 10 Ampere und 8 Volt geleitet wird. Als Elektroden dienen zwei Pt-Plättchen. Es bilden sich innerhalb der Fl. N-Oxyde und O, welche die organische Substanz oxydieren. Je nach Art und Menge der letzteren dauert die Operation einige Stunden oder

---

[1]) Revue générale de Chimie pure et appl. 7, 240—241; Ref. Chem. Centr. 75, II, 62. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 308—309; Ref. Chem. Centr. 75, II, 853. — [3]) 2. Auflage. X und 202 Seiten. 8°. Berlin, Julius Springer, 1904. — [4]) Wien. Akad. Ber. 113, 143—152. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 94—100.

Tage. Die Lsg. wird filtriert, Filtrat samt Waschw. eingedampft und nochmals einige Stunden derselben Behandlung unterworfen. Aus Färbungen oder Niederschlägen, welche an den Elektroden auftreten, kann man auf die vorhandenen Metalle schließen. Der unl. Rückstand kann enthalten: Fett, SnO_2, Sb_2O_5, $AgCl$, unl. Sulfate und wird zur Analyse mit $NaNO_3 + Na_2CO_3$ geschmolzen. Die Methode ist einfacher, genauer und billiger als die seitherigen. *Fa.*

Duyk. Anwendung von Bimsstein zur Beschleunigung der Veraschung organischer Stoffe[1]). — Anstatt MgO oder ZnO setzt man der zu veraschenden Substanz besser ungefähr das gleiche Gewicht halbfein gepulverten *Bimsstein* zu, welcher nach der sehr rasch vor sich gehenden Veraschung die weitere analytische Untersuchung der Asche nicht stört. *Fa.*

G. S. Fraps. Bericht über die Aschenanalyse[2]). — Eine Reihe von Chemikern berichteten dem Vf. als Referenten ihre Erfahrungen über die Bestimmung von S, P, K, Cl in Pflanzenaschen. *Fa.*

E. Raehlmann. Über ultramikroskopische Untersuchung von Lösungen der Albuminsubstanzen und Kohlehydrate und eine neue optische Methode der Eiweißbestimmung bei Albuminurie[3]). — Mittels des außerordentlich empfindlichen Mikroskops von Siedentopf und Zsigmondy[4]) lassen sich in einer 0,0001 %igen *Eiweißlsg.* die einzelnen Eiweißteilchen in ganz typischen Formen erkennen, was zum *Nachweis von Albumin im Harn* benutzt werden kann. Auch *Dextrin, Gummi, Trauben-* und *Milchzucker*, sowie *Diastase* verhalten sich ähnlich. Ein besonders charakteristisches Bild gibt eine *Glycogenlsg.* 1 : 300000. Es scheint ein bis jetzt unbekannter Lösungszustand vorzuliegen. *Fa.*

W. Macnab und A. E. Leighton. Verbrennungsprodukte und Verbrennungswärme einiger rauchloser Pulver[5]). — Die Analyse von 12 rauchlosen Pulvern ergab als Hauptbestandteil durchweg Nitrocellulose, ein Teil enthielt außerdem Metallnitrate. 1 g Pulver ergab bei der Verbrennung in der Berthelotschen Bombe 742 bis 1286 cal., 576 bis 763 ccm Gas und 126 bis 234 ccm Wasserdampf. Das Gas enthält hauptsächlich CO, ferner CO_2, N, H und geringe Mengen von CH_4. *Fa.*

V. Recchi. Über die Analyse der Zündmischung[6]). — Am einfachsten leitet man in die alkalische, bis fast zum Sieden erhitzte Fl. H_2S. Das *Knallquecksilber* wird in folgender Weise zers.: $C_2O_2N_2Hg + 2H_2S = NH_4SCN + HgS + CO_2$. Das ausgefallene HgS wird nach dem Auswaschen mit H_2S-haltigem W. bei 100° getrocknet. Aus dem Filtrat wird durch HCl das Sb als SbS gefällt. Sollen auch $HClO_3$, HNO_3 usw. bestimmt werden, so fällt man Hg und Sb aus saurer Lsg. mit H_2S und trennt die Sulfide in bekannter Weise, nachdem sie in $Na_2S + NaOH$ gelöst wurden. *Fa.*

---

1) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 252—254; Ref. Chem. Centr. 75, II, 733. — 2) Erstattet auf der 19. Jahresversammlung der „Association of official Agricultural Chemists" in Washington; Chem. News 89, 41—43, 54—56. — 3) Münch. med. Wochenschr. 50, 2089—2090; Ref. Chem. Centr. 75, I, 321—322. — 4) Ann. Phys. 10, 1. — 5) Chem. Soc. Ind. J. 23, 298—300. — 6) L'Industria chimica 6, 237—239; Ref. Chem. Centr. 75, II, 963.

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

J. Houben. Zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen und Methylsulfat [1]). — Prioritätsansprüche gegenüber Werner [2]), sowie Werner und Zilkens [3]). *Fa.*

A. Wohl. Über die Berechnung der Verbrennungsanalysen von Gasen [4]). — Es wird auf eine Fehlerquelle hingewiesen, darin bestehend, daß das Molekularvolumen der Gase (bezogen auf $O = 1$) nicht genau 1 ist. Für die gasometrischen Beziehungen zwischen H, O, CO, CH_4 kann der Irrtum vernachlässigt werden, nicht aber bei CO_2 mit dem Mol.-Vol. 0,993 93. Für die *Leuchtgasanalyse* müssen die Berechnungsgleichungen folgendermaßen abgeändert werden (K = Kontraktion): $H = K - O - 0{,}006\,CO_2$; $CO = {}^1/_3 K - O + {}^3/_4 CO_2 + 0{,}006\,CO_2$; $CH_4 = -{}^1/_3 K + O - {}^1/_3 CO_2$. *Fa.*

Otto Pfeiffer. Bestimmung von Benzoldampf im Leuchtgas [5]). — Die *Bestimmung des Benzols* als *Dinitrobenzol* (durch Schütteln eines gemessenen Gas-Vol. mit HNO_3–H_2SO_4) läßt sich dadurch wesentlich vereinfachen, daß man das Dinitrobenzol nicht wiegt, sondern mit $SnCl_2$ titriert, gemäß der Gleichung: $NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = NH_2 + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O$. Die Methode wird ausführlich beschrieben. *Fa.*

William Arthur Bone und William Ernest Stockings. Langsame Verbrennung des Äthans [6]). — Die Versuche erstreckten sich auf die Einw. von O auf *Äthan* bei 250 bis 400° in Gefäßen aus Borsilikatglas unter Drucken von 1,75 bis 2,33 atm., ferner auf die Oxydation des Äthans bei 400 bis 500° unter vermindertem Druck in einem besonderen „Zirkulationsapparat" (durch Zeichnung erläutert). Unter sonst gleichen Bedingungen verbrennt Äthan ungleich rascher als Methan. Wenn die O-Menge zur völligen Verbrennung nicht genügt, so findet keine vorzugsweise Verbrennung von C oder H statt, ebenso keine Abscheidung von C oder H, falls sekundäre Prozesse ausgeschlossen sind. Die Verbrennung geschieht in verschiedenen, durch Zwischenprodd. wohl definierten Stadien. Zunächst entsteht *Acetaldehyd* und Wasserdampf: $C_2H_6 + O_2 = CH_3.CHO + H_2O$. Als primäres Prod. entsteht wahrscheinlich *Äthylalkohol*, welcher nicht in die Erscheinung tritt, weil er unter gleichen Bedingungen noch viel rascher oxydiert wird als Äthan. Im zweiten Stadium entsteht wahrscheinlich intermediär *Glycolsäure*, welche in *Formaldehyd*, CO und W. zerfällt: $CH_3.CHO + O_2 = CH_2OH.COOH = H.CHO + CO + H_2O$. Im dritten Stadium wird, wahrscheinlich teilweise unter intermediärer Bildung von *Ameisensäure*, der Formaldehyd weiter oxydiert zu CO, CO_2 und W.: $H.CHO + O_2 = CO(OH)_2 = CO_2 + H_2O$; $2\,H.CHO + O_2 = 2\,H.COOH = 2\,CO + 2\,H_2O$. Infolge thermischer Zers. des Form- und Acetaldehyds

[1]) Ber. 37, 488—489. — [2]) Ber. 36, 3618; JB. f. 1903, S. 1125. — [3]) Ber. 36, 2116; JB. f. 1903, S. 1124. — [4]) Ber. 37, 429—433. — [5]) Chemikerzeit. 28, 884—885. — [6]) Chem. Soc. J. 85, 693—727.

können als sekundäre Prodd. H oder *Methan* oder beide auftreten: $CH_3.CHO = CH_4 + CO$; $H.CHO = H_2 + CO$. Als thermisches Zers.-Prod. des Äthans selbst kann *Äthylen* entstehen: $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$. Wenn die Versuchstemperatur bis zum Entflammungspunkt steigt, so tritt Explosion ein und als deren Folge freier C, H, sowie etwas *Acetylen* und C_2H_4. Versuche über die langsame Verbrennung von *Äthylalkohol* und *Acetaldehyd* bestätigten obige Ansichten. *Fa.*

William Arthur Bone und Julien Drugman. Einwirkung von Ozon auf Äthan. Vorläufige Mitteilung [1]). — Ozonisierte Luft (etwa 2,5 Proz. O_3) wurde mit überschüssigem *Äthan* auf 100° erhitzt. Außer Acetaldehyd und etwas Formaldehyd entsteht *Äthylalkohol* in beträchtlicher Menge. Es kann daher kaum ein Zweifel sein, daß letzterer bei der langsamen Verbrennung des Äthans das primäre Prod. ist [2]). *Fa.*

H. Stanley Garry und H. J. Watson. Bemerkungen über Petroläther oder Benzin [3]). — Die niedrig siedenden Anteile des Petroleums kommen unter den verschiedensten Namen: *Petroläther*, *Gasolin*, *Benzin*, *Ligroin* usw. im Handel vor und werden in der Technik vielfach benutzt, hauptächlich als Extraktionsmittel für Fette usw. Für die Beurteilung ist die D. von untergeordneter Bedeutung, viel wichtiger sind die Siedepunktsgrenzen, welche im allgemeinen nicht über 40° auseinander liegen sollten. Da aber bei der fraktionnierenden Dest. die Form des Apparats, die Art und Weise der Dest. und noch eine Reihe anderer Faktoren die Resultate stark beeinflußen, wie die Vff. durch eine große Anzahl von Versuchen zeigen, so sollten hierüber Vereinbarungen getroffen werden. *Fa.*

M. M. Richter. Über Benzinbrände [4]). — Vf. hat schon früher [5]) gezeigt, daß *Benzinbrände* auf die Entstehung einer elektrischen Spannung zwischen Benzin und Wolle zurückzuführen sind und durch Zusatz von höchstens 0,1 Proz. *ölsaurer Magnesia*, welche gut leitet, vermieden werden können. Er hat nunmehr gemeinsam mit O. Behm einen automatisch arbeitenden und sich selbst wieder einstellenden *Alarmapparat*, den sog. „*Benzinfeuerwarner*“, konstruiert, welcher geringe elektrische Ladungen (durch Klingeln) und damit anzeigt, ob dem in einer Waschmaschine usw. enthaltenden Benzin neue ölsaure Magnesia zuzusetzen ist. *Fa.*

G. Just. Benzinbrände [6]). — Versuche mit *ölsaurer Magnesia*, 1893 von M. M. Richter zur *Verhütung von Benzinbränden* empfohlen, ergaben günstige Resultate. Zusätze von 0,5 bis 0,2 Prom. erhöhen die Leitfähigkeit des Benzins beträchtlich und veranlassen dadurch das schnelle Abfließen der elektrischen Ladungen. *Saponin* usw. sind viel weniger geeignet. Es wird ein kleiner App. angegeben, mit dessen Hilfe sich feststellen läßt, ob das Benzin genügend ölsaure Magnesia enthält. *Fa.*

---

[1]) Chem. News **89**, 273. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 701—704. — [4]) Deutsche Färberzeitung 1904; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1010—1011. — [5]) M. M. Richter, Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien. Berlin, R. Oppenheim, 1893. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 202—204.

Paul Lohmann. Selbstentzündung von Benzin im pharmazeutischen Laboratorium[1]). — Vf. macht auf einen Fall aufmerksam, bei dem ein mit Benzin gefülltes Gefäß, in dem Kautschuk und Kolophonium gelöst werden sollten und dessen Rand mit eingetrockneter Harzmasse bedeckt war, dadurch einen Brand verursachte, daß ein Arbeiter mit einem in Benzin getauchten Lappen durch scharfes Reiben diese Masse entfernen wollte. Vf. erklärt die Schnelligkeit der Entzündung durch starkes Reiben zweier elektrisch erregbarer Stoffe, Harz und Benzin. *Tr.*

C. Engler. Die Petroleumindustrie mit besonderer Rücksicht auf Unterscheidung des rohen Erdöls von seinen Destillaten und Rückständen[2]). — Die Unterscheidung des rohen Erdöls von seinen Destillaten und Rückständen ist in einem einheitlichen analytischen Gange nicht möglich, und es muß zur Beantwortung der Frage eine Reihe von Einzelfragen gelöst werden: 1. Wodurch unterscheidet man das rohe Petroleum von Petroleumdestillaten? 2. Kann man im rohen Petroleum eine Beimischung von Petroleumdestillaten erkennen und auf welche Weise? 3. Wie unterscheidet man Petroleumrückstände a) vom Rohpetroleum? b) von Petroleumdestillaten? c) von Rohpetroleum, aus welchem nur ein Teil der Destillate abgetrieben ist, oder von Rückständen, die mit Schweröldestillaten vermischt wurden? Ad 1. Die Frage ist dahin zu beantworten, daß, sobald Asphalt, Pech und Hartparaffin vorliegen, es sich nicht um Petroleumdestillat allein, sondern um Rohpetroleum oder wenigstens um eine Mischung von Destillat mit Rohpetroleum handeln muß. Vf. hat mit A. Flachs eine Methode zur Bestimmung dieser Bestandteile — Asphalt, Pech und Hartparaffin — ausgearbeitet. Dieselbe beruht auf der Löslichkeit der 3 Körper in Ä., der Unlöslichkeit des Asphalts in leichtestem Ligroin, des Pechs im A., in dem das feste Paraffin ll. ist. 50 bis 100 g des rohen Erdöls, besser des über 300° siedenden Destillationsrückstandes desselben, werden bei gewöhnlicher Temperatur in Ä. gelöst, die Lsg. mit starkem A. bei etwa — 20° gefällt, und der Niederschlag auf einem Kältefilter bei höchstens — 15° abfiltriert und mit ebenso starkem A. gewaschen. Der Filterrückstand besteht der Hauptsache nach aus Asphalt, Pech und Paraffin. Der *Asphalt* wird dadurch bestimmt, daß man dem Substanzgemisch Pech und Paraffin mittels Ligroin vom Sdp. höchstens 45° bei Zimmertemperatur entzieht und den unl. Asphalt darauf mit gleichem Ligroin bis zum klaren Ablauf des letzteren auswäscht und trocknet. Zur Bestimmung des *Pechs* wird das Ligroin aus der Lsg. abgetrieben, durch Erwärmen auf dem Wasserbade der letzte Rest desselben verjagt und aus dem dunklen Rückstande das dem Pech noch beigemischte Paraffin durch wiederholtes Behandeln mit A. entzogen. Es bildet nach dem Trocknen eine schwarze, zumeist spröde oder auch zähe Masse. Das *Paraffin* kann man aus den alkoh. Filtraten entweder durch Abkühlen allein oder vorheriges Verjagen eines Teiles des A. und darauffolgendes Abkühlen in fester Form gewinnen. Diese Methode hat zur Voraussetzung, daß der Gehalt an den 3 Bestandteilen im Rohöl nicht zu gering ist. Ad 2. Die fraktionierte Dest. bietet zur Beantwortung der

[1]) Pharm. Zeitg. **49**, 523. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 488—495.

Frage nicht genügende Sicherheit. Ein anderes Mittel gibt es aber nicht, und man kann die Beimischung von Destillaten durch fraktionierte Dest. nur erkennen, wenn dieselbe erheblich ist und man die Provenienz des Öles kennt, wobei es aber nicht genügt, zu wissen, ob amerikanisches oder russisches Öl vorliegt; oft muß man die Gebiete, ja sogar die Ölfelder für diesen Zweck kennen. Ad 3a. Die Petroleumrückstände wird man in fast allen Fällen dadurch vom Rohpetroleum unterscheiden können, daß die ersteren unter 275 bis 300° wenig oder gar keine Destillate geben. Ad 3b. Zunächst gibt die fraktionierte Dest. über die Frage Aufschluß, ob Rückstände oder Destillate von Petroleum vorliegen. Ferner lassen sich auch die Methoden anwenden, welche für die Unterscheidung von Rohpetroleum von Petroleumdestillaten oben unter 2 angegeben wurden. Ad 3c. Hier kommt folgendes in Betracht: I. Solche Rückstände von der Leuchtöldestillation, welche noch Schmieröle enthalten. II. Wie werden Petroleumrückstände der Schmieröldest. von solchen Rückständen unterschieden, die noch Schmieröle enthalten, oder denen Rohdestillate solcher Schmieröle absichtlich beigemischt sind? Zur Frage I gilt im wesentlichen das, was unter 3a ausgeführt wurde. Bei Frage II kommen verschiedene Gesichtspunkte in Betracht. Normale Rückstände müssen ein spez. Gew. von mehr als 1,0 besitzen, also in Wasser von Normaltemperatur untersinken. Auf künstliche Beschwerungsmittel, die leicht nachweisbar sind, muß Rücksicht genommen werden. Schließlich dürfen die Rückstände bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur nicht fließen, sondern sie dürfen auch bei einem bestimmten Temperaturgrade (in Deutschland bei 55°) nicht fließend werden. Besonders geeignet zur Feststellung des Verflüssigungsgrades ist der App. von G. Kraemer und Sarnow [1]. *Bsch.*

D. Holde. Korreferat zu dem gleichnamigen Thema von C. Engler [2]. — Im Anschluß an die Ausführungen von C. Engler macht Vf. einige Ergänzungen, betr. Unterscheidungen der zollpflichtigen Heißdampfcylinderöle von Rohölen und zollfreien Rückständen, ferner Unterscheidung zollpflichtiger und zollfreier pechartiger Erdölrückstände und führt App. vor, z. B. einen solchen zur Bestimmung der Verdunstungsmenge, den Kraemer-Sarnowschen App., sowie einen selbst konstruierten App. zur Raffination von Erdöldestillaten im Laboratorium. *Bsch.*

S. Aisinman. Kontinuierliche Destillation in der Erdölindustrie [3]. — Vf. gibt einen historischen Überblick über die Petroleumdestillationsverfahren. Man destillierte anfangs das Leuchtöl rasch und bei möglichst hoher Temperatur ab und erzielte Ausbeuten von 40 bis 50 Proz. Die Ausbeute wurde auf 75 Proz. durch Bruns gesteigert durch Einführung der Preßluft bei der Raffination, sowie durch Ölheizung unter Dampfzerstäubung. Mit dem Anwachsen der Rohölproduktion tauchte der Gedanke auf, die Dest. kontinuierlich zu gestalten, doch kosteten die ersten Versuche mehreren Menschen das Leben. In Pennsylvanien behauptete sich die periodische Dest., welche, durch den *Crackingprozeß* unterstützt, die befriedigendste Ausbeute aus dem Pennsylvanienrohöl liefert. In Rußland ging man bald zu kontinuierlichem Betriebe über.

---

[1]) Vgl. Chem. Ind. 26, 55; JB. f. 1903, S. 738. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 496—501. — [3]) Daselbst, S. 510—527.

Nobel war es, der nach längeren Versuchen im Großbetriebe im Jahre 1884 ein System der kontinuierlichen Öldest. zum Patent anmeldete, welches fast durchgängig in Baku eingeführt ist. Die periodische Dest. gibt aus einem und demselben Kessel hintereinander durch Temperatursteigerung verschiedene Prodd., die kontinuierliche Dest. gibt durch ständigen Ölzufluß und Abgang der Rückstände immer dasselbe Destillat. Vf. schildert die verschiedenen Systeme von Nobel, Schuchow und Roßmäßler, sowie die Varianten dieser Systeme. *Bsch.*

A. Künkler. Pfälzer Rohpetroleum [1]). — Das *Pfälzer Rohpetroleum*, speziell dasjenige von *Frankweiler*, ist identisch mit dem Elsässer Grubenöl. Es ist tiefschwarz, schwerflüssig, $D.^{15}$ 0,970, Flammpunkt 150°, Brennpunkt 200° (im offenen Tiegel). Durch Dest. mit direktem Feuer lassen sich nur minderwertige Öle erhalten, das Paraffin und die Schmieröle werden dabei zers. Dagegen liefert die Dest. mit Wasserdampf brauchbares Spindel- und Maschinenöl, diejenige im Vakuum dünnes Mischöl und Gasöl. *Fa.*

K. W. Charitschkoff. Zur Frage der Entstehung der Naphta [2]). — Vf. weist, indem er gegen die von Prof. Walden in der Sitzung vom 21. April 1904 geäußerte Ansicht auftritt, wonach die Drehung der Polarisationsebene durch die *Naphta* als endgültiger Beweis des organischen Ursprungs derselben aufzufassen ist, darauf hin, daß man bei der Entscheidung dieser Frage durch die ganze Summe von Tatsachen, nicht aber von einer einzelnen sich leiten lassen muß. Außerdem seien alle Widerlegungen der anorganischen Entstehungstheorie gegen die Carbidtheorie gerichtet, die aber nur eine Variation der verschiedenen anorganischen Theorien ist. Zu diesen gehört auch die schon von Humboldt aufgestellte Theorie der vulkanischen Entstehung der Naphta, die in der letzten Zeit Roche sehr geistreich durch folgende Gleichungen illustrierte: $2\,CaCO_3 + 2\,SO_2 + 4\,H_2S = 2\,(CaSO_4 . H_2O) + 4\,S + C_2H_4$; $CaCO_3 + SO_2 + 3\,H_2S = 3\,S + CH_4 + CaSO_4 . H_2O$; $2\,CaCO_3 + 2\,H_2S + 2\,H_2O = 2\,(CaSO_4 . H_2O) + C_2H_4$; $3\,CaCO_3 + 3\,H_2S + 3\,H_2O = 3\,(CaSO_4 . H_2O) + C_3H_6$; $4\,CaCO_3 + 4\,H_2S + 4\,H_2O = C_4H_8 + 4\,(CaSO_4 . H_2O)$. Es müssen alle Erscheinungen, welche das Auftreten von Naphta begleiten, studiert werden. Viele charakteristische Tatsachen schaffen die Moorvulkane herbei, die unter anderem auch gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe auswerfen. Vf. untersuchte diese Kohlenwasserstoffe, die ihm Prof. Krasnow zur Verfügung stellte, und fand, daß die Gase der Moorvulkane von sehr komplizierter Zus. sind und in ihnen PH_3, H_2S und Äthylenkohlenwasserstoffe vorhanden sind. Die Ggw. der letzteren erklärt die Bildung der Naphta, die durch Polymerisation der Äthylenkohlenwasserstoffe zustande kommen kann. Der Arbeit ist eine Tabelle beigefügt, in der die Resultate der Analysen dieser Gase niedergelegt sind. *Lw.*

K. W. Charitschkoff. Über die Untersuchung der Naphta und der Gase der Berekeischen Naphtaquellen [3]). — Die Naphta aus den Quellen von Berekei (Dagestansches Gebiet), welche erst seit kurzem

---

[1]) Seifensiederzeit. 31, 133—134; Ref. Chem. Centr. 75, I, 843—844. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1091—1096; vgl. JB. f. 1903, S. 736. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 321—326.

ausgebeutet werden, zeichnet sich durch eine gute Ausbeute an Petroleum (36 Proz.), durch die geringe Menge der mittleren Fraktionen und durch eine unbedeutende Viscosität der Rückstände aus, d. h. durch alle Eigenschaften, welche ihre Verwendung als Material zur weiteren Verarbeitung in den Naphtafabriken empfehlenswert machen. Die Rückstände besitzen einen Heizwert (berechnet nach der Formel von D. J. Mendelejew) von 10520 auf flüssiges W. bezogen. Paraffin enthalten die Rückstände nicht. Das Gas, welches in der Begleitung der Naphta auftritt, besteht, von Luft befreit, aus 12,82 Proz. CO_2, 65,84 Proz. Methan und 19,92 Proz. Äthan. *Lw.*

J. Harperath. Argentinisches Petroleum [1]). — Brackebusch stellte in den 80er Jahren in *Mendoza*, *Zuber* 1886 in *Jujuy* Bohrversuche an, die von Erfolg gekrönt waren. Das Gebiet des *Petroleum*vorkommens in Argentinien ist jetzt an Ausdehnung wohl so groß wie das gesamte Deutschland. Vf. hat 25 Proben des Rohöles untersucht. Die Ergebnisse waren unbefriedigend. Zum Teil waren die Proben flüssig, mit Beimischungen von Sand usw., bis auf 35 bis 50 Proz. Asche verunreinigt und infolge von Oxydation direkt in ein halbfestes, asphaltähnliches Prod. übergegangen. Neuerdings sind neue Brunnen erschlossen, in denen in einer Tiefe von 10 bis 27 m weicher, roter Sandstein und Geröll, mit viel Öl durchsetzt, sich finden. Die Untersuchung des Öles aus diesen Schichten ergab, daß das Öl, je tiefer man eindringt, um so spez. leichter wird, ähnlich wie in Pennsylvanien. Brackebusch hat nun die Behauptung aufgestellt, der Vf. sich anschließt, daß das Petroleum von *Jujuy* kosmischen Ursprungs sei; es sei „vom Himmel geregnet". Als Schlußresultat seiner Analyse beim Arbeiten mit großen Mengen, also dem Fabrikationsbetriebe ähnlich, gibt Vf. folgende Daten für das argentinische Rohöl an: *Erstes Destillat* bis 340° (spez. Gew. 0,893) 40 Proz., welche zerfallen in: Firnisessenzen (spez. Gew. 0,787) = 3 Proz.; Photogen (spez. Gew. 0,796) = 5 Proz.; Solaröl (spez. Gew. 0,821) = 8 Proz.; Brennöl (spez. Gew. 0,844) = 4 Proz.; Verlust = 1 Proz.; Schmieröle (spez. Gew. 0,897) = 5 Proz., (spez. Gew. 0,907) = 6 Proz., (spez. Gew. 0,916) = 4 Proz., (spez. Gew. 0,940) = 4 Proz. *Zweites Destillat* über 340°: Kerosen 2a (spez. Gew. 0,813) = 7 Proz., Schmieröl (spez. Gew. 0,877) = 9 Proz., bis 400° Valvolin (spez. Gew. 0,833) = 14 Proz., über 400° Valvolin (spez. Gew. 0,931) = 14 Proz., Rohparaffin = 10 Proz., Verlust = 1 Proz., kohliger Rückstand = 5 Proz. In der Diskussion macht C. Engler darauf aufmerksam, daß Rohpetroleum fast stets Pyridin enthält und dieses mit einem atmosphärischen Ursprung nicht in Einklang zu bringen sei. *Bsch.*

M. Bakusin. Optische Untersuchung des Petroleums und seiner Destillationsprodukte. [Vorläufige Mitteilung] [2]). — Vf. fand, daß sowohl die farblosen, als auch gelben *Naphtadestillate*, vom Benzin bis inklusive Spindelöl, die Polarisationsebene des Lichts nach rechts drehen, und zwar von 0,2 bis 2,3° (Saccharimetergrade). Die größte Drehung wies das russische, gelbe, nicht entfärbte Spindelöl aus Baku auf. Ebenso drehen nach rechts das Benzin und Kerosin von Grosno und das ameri-

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 527—530. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 554—559.

kanische gelbe Spindelöl „Viscolite". Lsgg. von Naphta sowohl wie von Masut in Benzin usw. lassen das polarisierte Licht entweder gar nicht oder nur unvollständig durch, wobei das Gesichtsfeld sich erhellt bei einer Benzinlsg. von 1/2 Proz. natürlicher Naphta und von 1/4 Proz. Masut. Vf. gelangt daher zu dem Schluß, daß in den Moll. der Naphtakohlenwasserstoffe asym. C-Atome angenommen werden müssen. Ferner ergibt sich für die Naphtaarten, welche eine Drehung aufweisen, daß sie organischen Ursprungs sind. Dann muß die übliche Unterscheidung, wonach in Masut C-Teilchen suspendiert sind, in Naphta aber nicht, fallen gelassen werden. Sowohl Naphta als Masut enthalten suspendierte C-Teilchen, nur in verschiedenen Mengen. *Lw.*

K. W. Charitschkoff. Die fraktionierte Trennung der Petroleum-Kohlenwasserstoffe in der Kälte. Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe durch Alkohol [1]). — Zur Isolierung einzelner Kohlenwasserstoffe aus *Petroleumrückständen* wurden die letzteren zunächst mit H_2SO_4 und NaOH gereinigt, dann in Amylalkohol gelöst und diese Lsg. mit steigenden Mengen Äthylalkohol versetzt. Das an der Oberfläche abgeschiedene Öl wurde mit A. gewaschen und durch Wasserdampf von noch vorhandenen Amylalkohol befreit. Aus den Petroleumrückständen von *Grosny* wurden folgende flüssige *Kohlenwasserstoffe* erhalten: $C_{19}H_{36}$, D. 0,8935; $C_{21}H_{40}$, D. 0,905; $C_{22}H_{42}$, D. 0,908; $C_{24}H_{46}$, D. 0,913; $C_{35}H_{68}$, D. 0,916. In ähnlicher Weise wurden die Petroleumrückstände von *Bibi-Aibat, Balachani* und *Berekei* untersucht. Ein Rohöl ist für die *Schmierölfabrikation* um so wertvoller, je mehr es Kohlenwasserstoffe enthält, welche in einem Gemisch gleicher Teile Amyl- und Äthylalkohol unl. sind. Alle kaukasischen Rohöle entsprechen einem Typus, der zur Klasse der Paraffine gehört. Das Grosny-Rohöl enthält die meisten verschiedenartigen Kohlenwasserstoffe, alle anderen können als Destillationsprodd. des Grosny-Öls angesehen werden. *Fa.*

C. Charitschkoff. Über die Mittel, Naphta von ihren Destillaten und Naphtaresiduen zu unterscheiden [2]). — Es kann hier ein allerdings seltener Fall der Praxis: die Fälschung der *Naphta* und ihrer Rückstände durch das Mischen von harzigen Residuen (Goudron) mit leichten Destillaten (Gasolin), ins Auge gefaßt werden. Dieser Fall wird leicht durch die Flammpunkt- und Asphaltbestimmung entdeckt, wie überhaupt durch schon festgesetzte Verfahren. Hier kann auch das vom Vf. ausgearbeitete Spezialverfahren, Behandeln mit Spiritus, angewandt werden; in diesem Falle der Fälschung sieht man aber nicht Zerlegung der Schichten, sondern man bekommt eine gleichmäßige gallertartige Masse. In der Diskussion macht Vf. auf Anfrage nähere Angaben über das Verfahren zur Ausfällung der verschiedenen Fraktionen und der verwendeten Mengen Methyl- und Amylalkohol. *Bsch.*

R. Zaloziecki. Der Charitschkoffsche Vorschlag der fraktionierten Trennung von Petroleumkohlenwasserstoffen auf kaltem Wege [3]). — Aus der amylalkoh. Lsg. von Petroleumrückständen werden

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**, 251, 281—282; **11**, 9—10; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 409; Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 504—508. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem II, 508—509. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**, 26—27; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1041; vgl. das vorletzte Referat.

durch Äthylalkohol auch O-haltige Körper gefällt. Außerdem ist die Methode umständlicher als die Dest. mit überhitztem Dampf, und ob die Ergebnisse mit denjenigen der fabrikmäßigen Dest. übereinstimmen, ist fraglich. Schließlich ist die Methode gar nicht neu, ähnliche Verfahren haben sich schon früher in der Praxis nicht bewährt. *Fa.*

Rudolf Wischin. Die cyklischen Polymethylene des Erdöls [1]). — Eine übersichtliche Zusammenstellung der in den letzten Jahren stark angeschwollenen Literatur über die obigen *Kohlenwasserstoffe*, speziell über die im russischen Petroleum vorkommenden isomeren *Dekanaphtene*, welche als Isomere hydrierter Terpene aufzufassen sind. Die Besprechung erstreckt sich auch auf die bekannten Derivate: Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ketonalkohole, Naphtensäuren. *Fa.*

Fr. Heusler und M. Dennstedt. Über die neutralen Schwefelsäureester im Petroleum des Handels [2]). — Alle *Handelserdöle* enthalten in wechselnden Mengen *neutrale Schwefelsäureester*, entstanden bei der Raffination nach folgender Gleichung: $SO_2(OH)_2 + 2C_nH_{2n} = SO_2(OC_nH_{2n+1})_2$. Durch Erwärmen des Petroleums mit Anilin lassen sie sich qualitativ nachweisen. Wahrscheinlich verursachen sie ein rasches Verkohlen des Dochtes, so daß ihre Entfernung angezeigt sein dürfte. *Fa.*

Rudolf Nettel. Analytische Mitteilungen aus der Erdölpraxis [3]). — Zur *Bestimmung des Wassers* im *Erdöl* wird letzteres mit Benzin gemischt, mit einem bestimmten Vol. $^1/_{10}$ n-HCl geschüttelt und die Verdünnung der letzteren titrimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung des *Bohrschlammes* wird ein Rohöl-Benzin-Gemisch filtriert und der Rückstand gewogen. Den *Stockpunkt von Schmierölen* ermittelt man zweckmäßig durch Schrotkörner, welche man durch eine zweite Bohrung des Stopfens auf das Öl fallen läßt. *Fa.*

L. Berguer. Zur Frage der Untersuchung des Handelspetroleums. Über die sogenannte Natronprobe [4]). — Die Natronprobe in den Nobelschen Werken wird, wie folgt, ausgeführt: 300 ccm *Petroleum* werden mit 6 ccm NaOH (spez. Gew. 1,014) in einem Kolben von etwa 1 l Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel auf 70° erwärmt, dann wird 3 Minuten stark durchgeschüttelt. Man läßt abstehen, dekantiert den größten Teil des Petroleums ab und gießt den Rest mit der Lauge zusammen in einen Scheidetrichter. Nachdem die Lauge sich beinahe klar abgesetzt hat, zieht man sie durch ein kleines Filter in ein Reagenzglas ab und setzt tropfenweise konz. HCl bis zur sauren Rk. zu. Aus dem Grade der entstehenden Trübung wird über genügende oder ungenügende Reinheit geurteilt. Der Mechanismus der Rk. ist folgender: Enthält das Petroleum aufgelöste Na-Salze der Naphtensäuren, so werden sie von der Lauge aufgenommen. Beim Ansäuern der letzteren scheiden sich die im W. unl. Naphtensäuren ab, und, da sie in der Fl. fein suspendiert bleiben, teilen sie dieser eine Trübung mit, deren Stärke von dem Gehalte des Petroleums an Naphtensäuren oder deren Salzen abhängt. Da diese Methode auf große Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, schlägt Vf. vor, diese sog. Natronprobe aus den Vor-

[1]) Chemikerzeit. 28, 814—818. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 264—265. — [3]) Chemikerzeit. 28, 867. — [4]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 501—504.

schriften zur Untersuchung des Handelspetroleums zu streichen, und bittet, der Kongreß möge die Aschenbestimmung zur Prüfung des Petroleums auf gute Reinigung mit Alkali als allein maßgebend anerkennen. Dem Vorschlage kann nicht beigestimmt werden, da dieser Antrag, wie der Präsident der Sitzung bemerkt, eine Frage rein analytischer Natur ist und deshalb zur Kompetenz der Analysenkommission gehört. *Bsch.*

Lazar Edeleanu und Grigore A. Filiti in Bukarest. Verfahren zur Gewinnung von Nitroprodukten aus Petroleum. [D.R.-P. Nr. 154054][1]). — Die durch vorherige Einw. geringer Mengen von H_2SO_4 von ihren Zersetzungsprodd. befreiten Petroleumdestillate von D. = 0,870 und höher werden mit konz. Salpeter-Schwefelsäure bei 80° nicht übersteigender Rk.-Temperatur behandelt. Die erhaltenen *Nitroprodd. aus Petroleum* können als Beimischung zu Kautschuk, Guttapercha, sowie als Lacke und in Verb. mit Nitrocellulose zur Darst. celluloidartiger Massen, auch in Verb. mit Ammoniumnitrat zu Sprengstoffen Verwendung finden. Die nach anderen Verfahren aus Petroleum erhaltenen festen Nitroprodd. besitzen eine geringere Elastizität als die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Prodd. *Oett.*

G. Reale. Umwandlung der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in Alkohole und Fettsäuren durch Verseifung von Walrat[2]). — Durch Erhitzen eines Gemisches von *Walrat* und *Petroleum* mit KOH lassen sich die Kohlenwasserstoffe des letzteren zunächst in Alkohole und weiterhin in Fettsäuren überführen. Die letzteren können sowohl industriell verwendet, als auch durch entsprechende Reinigungsverfahren zu Lebensmitteln umgewandelt werden. Die entsprechenden Seifen sind sehr billig und haben den Vorzug, von aseptischen Substanzen herzustammen. Die Rk. geht z. B. beim Butan in folgender Weise vor sich: $C_4H_{10} + KOH = C_4H_9OK + H_2$; $C_4H_9OK + H_2O = C_4H_9OH + KOH$; $C_4H_9OH + KOH = C_4H_7OOK + H_4$[3]). *Fa.*

A. M. Nastjukow. Über die Einwirkung von Formalin auf Naphta und ihre Fraktionen[4]). — Wenn man *Naphta*, welche durch H_2SO_4 und NaOH gereinigt ist, mit dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 versetzt und zu diesem Gemisch vorsichtig die Hälfte des Vol. an Formalin zusetzt, so beginnt meistens sofort die Rk. Das Gemisch färbt sich dunkel und wird so dick, daß man das Gefäß umstürzen kann. Der Vorgang ist derselbe wie bei der Rk. zwischen Formalin und Benzol[5]). Die Masse, welche der Vf. *Formolyt* nennt, wurde wie dort verarbeitet, d. h. mit W. verd., mit NH_3 neutralisiert und das feste Prod. mit W. und Benzin gewaschen und dann abgepreßt. Die Substanz ist gelb bis gelbbraun, amorph, schm. nicht, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. Vf. kommt zu folgenden Resultaten: 1. Die Rk. mit Formalin bildet ein neues Mittel zur Charakterisierung der Rohnaphta und der Naphtafraktionen, da an ihr nur cyklische ungesättigte Kohlenwasserstoffe teilnehmen. Vermindert man die „Formolytzahl“, d. h. die Menge des

---

[1]) Patentbl. 25, 1646. — [2]) Chemikerzeit. 28, 242—243; vgl. JB. f. 1903, S. 735. — [3]) Es wurde unterdessen von anderer Seite gezeigt, daß das Petroleum bei der obigen Behandlung so gut wie gar nicht verändert wird. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 881—898. — [5]) Daselbst 35, 824; JB. f. 1903, S. 1130.

erhaltenen Formolyts, um ein Fünftel, so kann man ungefähr die Menge der cyklischen Kohlenwasserstoffe in der gegebenen Naphta oder in einer bestimmten Fraktion bestimmen. 2. Diese Rk. kann zur Trennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe von den cyklischen ungesättigten dienen. 3. Diese Rk. läßt sich als Mittel zur Prüfung der Reinheit der Kohlenwasserstoffe verwenden. 4. Ebenso wie man aus Benzol und Formalin Diphenylmethan erhält, kann diese Rk. dazu benutzt werden, aus Terpenen und Naphtylenen neue Kohlenwasserstoffe darzustellen. *Lw.*

L. Eger. Grundsätze für die Prüfung von Mineralschmierölen [1]). — Vom deutschen Verband für die Materialprüfungen der Tecknik wurde für obigen Zweck eine Reihe von Vorschriften erlassen, welche sich erstrecken: in physikalischer Hinsicht auf Durchsichtigkeit, spez. Gew., Konsistenz, Flüssigkeitsgrad (Viscosität), Verhalten in der Kälte, Flammpunkt; in chemischer Hinsicht auf Säuregehalt, Löslichkeit in Benzin und Benzol (asphaltartige Stoffe), Nachweis von fettem Öl und von Harzöl, Gehalt an Wasser, Alkalien, Salzen, Laugenprobe (zur Prüfung auf naphtensaure Salze). Als ergänzende Prüfungen kommen in Betracht: Brennpunkt, Destillationsprobe, Verdampfungsmenge, Paraffingehalt. In ähnlicher Weise wurden auch für die Beurteilung von *Leuchtöl* (mineralisches), *Gasöl, Putzöl, Benzin* und *Paraffin* einheitliche Gesichtspunkte aufgestellt. *Fa.*

Rütgers Werke, Aktiengesellschaft in Berlin. Verfahren zum Geruchlosmachen von Teer- und Mineralölen. [D. P.-P. Nr. 147163] [2]). — Man behandelt die *Mineral-* oder *Teeröle* mit Aldehyden und Ketonen unter Zusatz von Säure oder Alkali und leitet gleichzeitig Wasserdampf durch. *Oett.*

Rütgers Werke, Aktiengesellschaft in Berlin. Verfahren zur Behandlung von rohen Teer- und Mineralölen behufs Gewinnung eines geruchsschwachen, viscosen Öles und eines schwefelfreien leichten Öles. [D. R.-P. Nr. 153585] [3]). — Die mit basischem oder neutralem Bleiacetat in wäss. Lsg. versetzten Öle werden erhitzt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert, bis etwa 20 Proz. des Öles übergetrieben sind. *Oett.*

Karl Dieterich. Über Westrumit [4]). — Da Christiani und de Michels in ihrer Arbeit über das zur Straßenbesprengung benutzte *Westrumit* zu ungünstigen Resultaten gelangt sind, so sucht Vf. auf Grund eigener Erfahrungen das absprechende Urteil der genannten Autoren zu widerlegen. *Tr.*

J. Berlinerblau. Refraktometrische Bestimmungen von Paraffin [5]). — Vf. hat seine Beobachtungen mit dem *Butyrorefraktometer* von Zeiß vorgenommen. Da dieselben zwischen 50 bis 80° ausgeführt werden müssen, so wurde heißes Wasser von entsprechender Temperatur durch die Heizkammer fließen gelassen, und diese durch Filzumschlag von außen isoliert. Bei Temperaturen von über 70° ist darauf zu achten, daß der App. nur kurze Zeit so warm gehalten werden darf, da sonst der Kitt an den Glasprismen schmilzt. Es wäre überhaupt am zweck-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1577—1583. — [2]) Patentbl. 25, 28. — [3]) Daselbst, S. 1660. — [4]) Pharm. Centr.-H. 45, 928—930. — [5]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 619—624.

mäßigsten, die Prismen statt durch Kitt durch Stellschrauben zu befestigen; am besten würde sich Pulfrichs *Universalrefraktometer* eignen. Für Handelsparaffine wurden nachstehende Zahlen erhalten:

	0′ bei Temperatur °C	Erstarrungstemperatur °C	Δ n für 1° C Skalenteil	Der Schatten verschwindet beim Erstarrungsp. im Skalenteil
Weißes Paraffin unbekannter Herkunft	83,5	42,5	0,53′	20,5′
	90,0	49,5	0,5	20,25
Thüringer Paraffin	79,0	40,0	0,54	19,5
Amerikanisch. Schuppenparaffin (citronengelb)	93,5	47,5	0,49	23,0
Amerikanisches Tafelparaffin s. v. w.	92,0	50,0	0,5	21,5
Galizisches Paraffin	83,0	43,5	0,5	20,0
Halbweißes Ceresin	113,0	72,0	0,48	21,0
Weißes Ceresin	112,0	68,0	0,47	22,0
Naturgelbes Ceresin	112,5	73,0	0,49	20,0

Bsch.

Ed. Graefe. Über Mischungen von Paraffin mit hochschmelzenden Stoffen [1]). — Gemische von *Weichparaffin* mit *Stearin*, *Reten*, *Naphtalin*, *Montanwachs*, *Stearinsäureanilid* wurden auf ihren Smp. bzw. Erstarrungspunkt geprüft, und zwar einerseits mit dem App. von Shukoff [2]) — die betreffenden Beobachtungsreihen sind durch Kurven veranschaulicht —, andererseits am sich drehenden Thermometer und in der Kapillare. Die drei erstgenannten Zusätze erniedrigen in allen Fällen den Smp. des Paraffins, weil sie in letzterem löslich sind. Die zwei zuletzt genannten Gemische zeigen im Shukoffschen App. den Smp. des Paraffins, nach den beiden anderen Methoden aber einen wesentlich höheren. Diese Smp.-Erhöhung ist aber nur eine scheinbare, sie wird dadurch veranlaßt, daß die Zusätze bei höheren Temperaturen aus dem als Lösungsmittel dienenden Paraffin auskristallisieren. Es gibt nur ein Mittel, den Smp. des Weichparaffins zu erhöhen, nämlich das *Hartparaffin*. Die Erhöhung ist genau proportional dem Zusatz, weil in diesem Falle eine feste Lsg. vorliegt. Im übrigen ist für die Beurteilung der Festigkeit von Kerzen der Smp. nicht ausschlaggebend, denn diejenige einer Weichparaffinkerze wird durch einen Zusatz von Stearinsäureanilid in der Tat erhöht. *Fa.*

C. J. Istrati und M. Michailescou. Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraffin [3]). — Höher schmelzende *Paraffine* reagieren mit H_2SO_4 in der Wärme bei einiger Vorsicht ohne Verkohlung. Es entsteht — als Beweis einer stattgehabten Oxydation — SO_2, ferner CO_2, aber keine Sulfosäuren. Zwei Paraffine vom Smp. 101 bzw. 72° lieferten als Hauptprod. eine glänzende, schwarze Masse von muscheligem Bruch, welche sich unterhalb des Smp. zers. und wahrscheinlich als cyklische Verb. aufzufassen ist. Aus der wäss. schwefelsauren Lsg. ließ sich

[1]) Chemikerzeit. 28, 1144—1149. — [2]) Daselbst 25, 1111. — [3]) Bull. Soc. des Sciences de Bucarest 13, 143—155; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1447—1448.

durch Neutralisation mit CaO und Dampfdest. ein *Aldehyd* in Form eines schweren, aromatisch riechenden Öles gewinnen. Zur Erklärung des obigen Verhaltens wird eine Hypothese über die Struktur der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit normaler Kette aufgestellt. *Fa.*

Hippolyt Köhler. Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte [1]). — Während in der industriellen Verwertung des *Asphaltes* seit Jahren große und planmäßige Fortschritte gemacht worden sind, hat seine wissenschaftliche Erforschung mit dieser technischen Entwickelung nicht gleichen Schritt gehalten, und es fehlt namentlich an zusammenfassenden wissenschaftlichen Publikationen über die Chemie des Asphaltes. Aber auch die technische Literatur über den Asphalt vom chemischen Standpunkte aus erweist sich als lückenhaft. Vf. hat diesen Mängeln abhelfen wollen, indem er eine ausführliche Monographie der Asphalte für Wissenschaft und Technik schrieb. Es werden Geschichte, Vorkommen, Eigenschaften, Entstehung und Zusammensetzung der natürlichen und künstlichen Asphalte ausführlich geschildert. Danach geht der Vf. auf die Anwendung des natürlichen und künstlichen Asphalts in der Industrie und in den Gewerben im einzelnen ein und widmet schließlich ein umfangreiches Kapitel der chemischen Untersuchung der Asphalte und der chemisch-technischen Prüfung der Asphaltmaterialien. Vermöge der klaren und ausführlichen Darstellung, der zahlreich mitgeteilten Einzelheiten und der großen technischen Erfahrung, welche aus diesem Buche spricht, wird dasselbe dem auf diesem Gebiete wissenschaftlich oder praktisch tätigen Chemiker ohne Zweifel von hohem Nutzen sein. *Kp.*

G. Lunge und V. Křepelka. Untersuchungen über Asphalt [2]). — Untersucht wurden 10 *natürliche Asphalte*, 4 *Asphalte aus Petrolpech* und 2 *Steinkohlenteerpeche* (Weichpech und Hartpech). Zur Extraktion des Bitumens diente Chlf., ein geringer Wassergehalt desselben ist ohne Einfluß. Vom Bitumen wurden D., Smp., D. der Chlf.-Lsgg. und Jodzahl bestimmt. Die D. liegt bei natürlichen und künstlichen Asphalten selten über 1,1, bei den Teerpechen erheblich über 1,2. Die Asphalte geben dem Chlf. eine erheblich stärkere Dilatation als die Teerpeche. Letztere zeigen eine Jodzahl von 64 bis 69, bei den Asphalten bleibt sie meist unter 50. Die Chlf.-Lsg. der Teerpeche gibt mit Petroleumbenzin einen Niederschlag, diejenige der Asphalte nicht. Die natürlichen und künstlichen Asphalte zeigen keinerlei qualitative Unterschiede. In dem Artikel ist auch die gesamte für die Beurteilung der Asphalte in Betracht kommende Literatur namhaft gemacht. *Fa.*

Ed. Donath und B. M. Margosches. Zur Unterscheidung der „Asphalte" [3]). — Die Bezeichnung „*Asphalt*" sollte nur für Naturprodd., „*Pech*" für Dest.-Rückstände angewendet werden. *Steinkohlenpech* enthält stets *Anthracen* (als Anthrachinon nachzuweisen) und löst sich schon in kaltem A. und Chlf. fast vollständig. *Braunkohlenpech* löst sich großenteils in P. Ä. bzw. Bzl. und gibt mit alkoh. KOH eine braune Lsg., letztere mit HCl einen dunkeln Niederschlag. *Petrolpech* färbt

---

[1]) XV u. 433 Seiten. Groß 8°. Mit 191 in den Text gedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 177—179. — [3]) Chem. Ind. **27**, 220—226.

alkohol. KOH fast nicht, dagegen P. Ä. schon in der Kälte braunrot. *Holzpech* ist fast unl. in CCl_4. *Fettpeche* gehen beim Erwärmen mit alkohol. KOH großenteils in Lsg., letztere scheidet im Falle des *Wollpechs* beim Erkalten *Cholesterin*, im Falle des *Stearinpechs* beim Ansäuern Fettsäuren ab. Aus *Naturasphalten* löst CS_2 das ganze Bitumen heraus, während die Peche einen kohligen Rückstand lassen. Auf obige Eigenschaften, kombiniert mit einer „successiven Extraktion" mit P. Ä., Bzl., CS_2, läßt sich ein systematischer Analysengang aufbauen. *Fa.*

W. Alexander. Methoden der Asphaltanalyse[1]). — Bei den analytischen Methoden zur Wertbestimmung der Asphalte ist Rücksicht genommen auf folgende Faktoren: Feuchtigkeit, Gesamtbitumen, Mineralstoffe, unl. organische Substanz, Petrolene und Asphaltene, gebundenen C, Smp., Durchlässigkeit und auf die Bereitung von reinem Bitumen aus natürlichem Asphalt. *Bsch.*

W. N. Ipatjew und W. N. Dechanow. Über die Reihenfolge der Addition der Halogenwasserstoffsäuren an die Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer und wässeriger Lösung. [II. Mitteilung][2]). — Bei der Untersuchung der Addition von HBr in essigsaurer Lsg. an Isobutylen wurde gefunden, daß sich hauptsächlich dasjenige Bromid bildet, welches den von Markownikow aufgestellten Regelmäßigkeiten entspricht. Daneben entsteht ein anderes Bromid, dessen Halogenatom an dem am meisten hydrogenisierten C-Atom Platz nimmt. Da die Ursache dieses Verlaufs der Rk. wahrscheinlich in der Einw. des Lösungsmittels zu suchen ist, untersuchten jetzt die Vff. dieselbe Rk. auch für andere Äthylenkohlenwasserstoffe, und zwar nicht nur mit HBr, sondern auch mit HCl und HJ. *Die Addition von HBr in essigsaurer Lsg. Äthylen* [nach dem Kontaktverfahren aus A. mittels $Al(OH)_3$ erhalten] addiert kein *HBr* in essigsaurer Lsg. *Propylen* (ebenso erhalten) nur in geringen Spuren. *Isopropyläthylen*, Sdp. 21 bis 22°, gab beim Hineintropfen in eine stark abgekühlte essigsaure HBr-Lsg. ein *Bromid*, $C_5H_{11}Br$, Sdp. 113 bis 117°, d_0^0 1,2322, das durch alkoh. KOH einen primären *Äthylisoamyläther*, Sdp. 110 bis 111°, liefert. Es fand also die Rk. statt: $(CH_3)_2CH.CH = CH_2 + HBr = (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2Br \longrightarrow (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$. Das wird dadurch bewiesen, daß der Äther bei der Einw. von *HJ* sich in das entsprechende Jodid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2J$, verwandelt, aus welchem durch alkoh. KOH *HJ* abgespalten und Isopropyläthylen, $(CH_3)_2CH.CH = CH_2$, erhalten wird. Neben dem Äther entsteht aber aus dem Bromid bei der Einw. von alkoh. KOH noch *Trimethyläthylen*, $(CH_3)_2C = CH.CH_3$, das mit NOCl ein Nitrosylchlorid, Smp. 72 bis 73°, liefert, und dessen Bildung beweist, daß die Addition von HBr an Isopropyläthylen auch nach der Rk. stattfindet: $(CH_3)_2CH.CH = CH_2 + HBr = (CH_3)_2CH.CHBr.CH_3$, d. h. nach der von Markownikow aufgestellten Regel. In wäss. Lsg. verläuft die Additionsrk. fast nur im letzteren Sinne. *Trimethyläthylen* liefert mit HBr in essigsaurer Lsg. 85 bis 90 Proz. tertiäres Bromid nach der Rk. $(CH_3)_2C = CH.CH_3 + HBr = (CH_3)_2CBr.CH_2.CH_3$

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 699—704. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 659—669; 1. Mitteilung siehe JB. f. 1903, S. 738.

und 10 bis 15 Proz. sekundäres nach der Rk. $(CH_3)_2C = CH.CH_3 + HBr = (CH_3)_2CH.CHBr.CH_3$. In wäss. Lsg. entsteht nur das tertiäre Bromid. *Addition von HJ in essigsaurer Lsg. Propylen* addiert kein HJ beim langsamen Einleiten in eine essigsaure HJ-Lsg. *Isobutylen* liefert, der Regel von Markownikow entsprechend, nur tertiäres *Jodid*, Sdp. 97 bis 101°. *Isopropyläthylen* liefert ein einheitliches sekundäres Jodid, Sdp. 137 bis 139°, nach der Rk. $(CH_3)_2CH.CH = CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$. *Trimethyläthylen* liefert ein einheitliches tertiäres *Jodid*, Sdp. 126 bis 128°. Ebenso verlaufen die Rkk. in wäss. Lsg. *Addition von HCl in essigsaurer Lsg. Isobutylen* gibt tertiäres Butylchlorid, das hauptsächlich zwischen 51 bis 60° siedet. *Isopropyläthylen*, Sdp. 21 bis 22°, gibt ein sekundäres Chlorid, dessen Struktur durch die Einw. von alkoh. KOH im zugeschmolzenen Rohr, wobei sich tertiärer Äthylisoamyläther bildet, bewiesen wurde. Beide Körper reagieren also nach der Regel von Markownikow. — Es wurde also gefunden, daß HJ und HBr schnell addiert werden, HCl viel langsamer. Die Addition von HBr folgt nicht immer der Regel von Markownikow, wohl aber die von HCl und HJ. Je mehr sich die C-Atome durch die Zahl der H-Atome unterscheiden, desto größer ist die Menge des anomalen Prod. *Lw.*

William Arthur Bone und Richard Vernon Wheeler. Die Verbrennung des Äthylens[1]). — Es wurden ganz ähnliche Resultate erhalten wie bei der Verbrennung des Äthans[2]). Primär entstehen $CH_2:CHOH$ und $CHOH:CHOH$, welche sekundär zerfallen in *Formaldehyd*, CO, CO_2, W. Der Verlauf der sekundären Prozesse hängt lediglich von den Temperaturverhältnissen ab, oberhalb des Entflammungspunktes zerfällt auch der Formaldehyd in CO und H. Unter gewissen Bedingungen scheint sich der primär gebildete *Vinylalkohol* vor der weiteren Oxydation zu *Acetaldehyd* umzulagern. Bei ungenügender O-Menge findet keine vorzugsweise Verbrennung von C oder H statt, wohl aber (bei explosiver Verbrennung oberhalb des Flammpunktes) ein thermischer Zerfall des überschüssigen Äthylens in C, H, CH_4 und Spuren von C_2H_2. *Fa.*

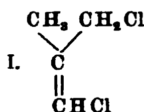
S. A. Pogorjelsky. Über die Einwirkung von Chlor auf Isobutylen[3]). — Nachdem M. Scheschukow die Arbeit „Untersuchung der Prodd. der Einw. von Cl_2 auf verschiedene Butylene" im J. russ. phys.-chem. Ges. 1884 veröffentlicht hatte, wurde die Rk. zwischen Cl_2 und *Isobutylen* nur noch im Jahre 1891 von A. Gorbow und Kalecki studiert, die aber ihre Resultate nicht ausführlich veröffentlicht haben. Nach den Angaben von Scheschukow entstanden bei dieser Rk. tertiäres Butylchlorid, Isocrotylchlorid und Isobutenylchlorid, wobei das erste nur durch einen Zufall sich gebildet haben soll. Vf. kam auf diese Rk. anläßlich seiner Untersuchungen über Diisocrotyl und untersuchte sie vollständig, wobei seine Angaben oft denjenigen von Scheschukow widersprechen. Vf. machte etwa 30 Versuche der Einw. von Cl_2 auf Isobutylen und fand, daß die Farbe des Glases der Rk.-Gefäße wenig Einfluß auf die Schnelligkeit der Rk. ausübt, ebensowenig spielt die

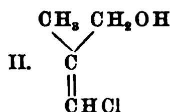
[1]) Chem. Soc. J. 85, 1637—1663. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 820. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1129—1184.

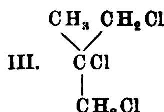
Temperatur eine Rolle, wenigstens nicht zwischen — 20° und + 22°, wohl aber ist die Ggw. von Feuchtigkeit von großer Bedeutung, wobei merkwürdigerweise in orangefarbigen Glasgefäßen die Rk. schneller verläuft als in weißen. Es wurden die Prodd. der Rk. in eine große Reihe von Fraktionen geteilt, indem alles, was bei 100° überging, im Kolonnenapp. fraktioniert wurde und die oberhalb 100° übergehenden Anteile im Vakuum destilliert wurden. Jede Fraktion wurde für sich untersucht. — Die Fraktion Sdp. 50 bis 53° besteht hauptsächlich aus tertiärem Butylchlorid, das sich nicht, wie Scheschukow annimmt, nur aus Nebenursachen bei dieser Rk. bildet. Beim Zerlegen mit H_2O gibt es Trimethylcarbinol. Die direkte Bildung von tertiärem Butylchlorid bei der Chlorierung von Isobutylen wurde vom Vf. durch einen besonderen Versuch bewiesen. Die Fraktion Sdp. 50 bis 53° enthält noch ungefähr 1,45 Proz. Isobutenylchlorid. — Die Fraktion Sdp. 53 bis 70° ist ein Gemisch von tertiärem Butylchlorid und Isobutenylchlorid. Die Ggw. des letzteren wurde nachgewiesen durch die Bildung von Isobutenol, während das Isocrotylchlorid, welches nach den Angaben von Scheschukow in dieser Fraktion vorhanden sein sollte, in ihr nicht gefunden wurde und aus ihr durch Einw. von Na kein Diisocrotyl zu erhalten war. Der Äthylisocrotyläther, welchen Scheschukow erhalten haben will und der bei der Einw. von H_2SO_4 Isobuttersäurealdehyd liefert, ist in Wirklichkeit Äthylisobutenyläther, Sdp. gegen 78 bis 85°. Zum Zwecke eines Vergleichs ließ der Vf. auf unzweifelhaft wirkliches Isocrotylchlorid, Sdp. 68 bis 69°, welches aus Isobutylenchlorid durch Abspaltung von HCl vermittelst KOH erhalten wurde, K_2CO_3- und K-Acetatlsg. einwirken. Es blieb dabei unverändert. — Fraktion Sdp. 70 bis 73° bestand überwiegend aus Isobutenylchlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur greift H_2O diese Fraktion kaum an (in $2^1/_2$ Wochen nur 4 Proz.), beim Erwärmen im Wasserbad im geschmolzenen Rohr wird es vom W. zum Teil gelöst. Aus der Lsg. wird durch K_2CO_3 eine Schicht ausgesalzen, die bei 60 bis 65° siedet. Diese Fl. erstarrt bei der Bearbeitung mit H_2SO_4 nach Vosseck[1]) zu Kristallen, Smp. 59 bis 59,5°. Ebenfalls durch H_2SO_4 werden diese Kristalle zu einer Fl., Sdp. 63 bis 64°, depolymerisiert, was die Substanz als Isobuttersäurealdehyd charakterisiert. Der Teil, welcher sich in W. nicht gelöst hat, besteht auch aus Aldehyd und seinen Polymerisationsprodd. — Bei der Einw. von Br auf Isobutenylchlorid in äth. Lsg. entsteht *Monochlordibromisobutan*, $C_4H_7Br_2Cl$, farblose Fl., $Sdp._8$ 84,5 bis 85,5°, d_0^0 1,9439, d_0^{20} 1,9122. Gegen W. ist es ziemlich beständig. — Der *Äthylisobutenyläther*, $C_4H_7OC_2H_5$, farblose Fl., $Sdp._{761}$ 87,5 bis 88,5°, d_0^0 0,7930, gibt mit Br in äth. Lsg. eine farblose Fl., $C_4H_7Br_2OC_2H_5$, $Sdp._{14}$ 89 bis 90°, d_0^0 1,6492. Beim Erwärmen von Isobutenylchlorid mit K-Acetat bei 150° im zugeschmolzenen Rohr entsteht, zum Unterschied von Isocrotylchlorid, der *Ester*, $C_4H_7(C_2H_3O_2)$, farblose Fl., $Sdp._{767}$ 124°, d_0^0 0,9360, welcher mit Br energisch reagiert, wobei sich *Dibromisobutenylessigester*, eine farblose Fl., $C_4H_7Br_2(C_2H_3O_2)$, $Sdp._{15}$ 119 bis 120°, d_0^0 1,7542, bildet. — Zur Darst. des Isobutenols ließ Vf. auf Isobutenylchlorid sehr lange

[1]) Monatsh. Chem. 2, 614; 4, 660; JB. f. 1881, S. 593; f. 1883, S. 950.

(2 Monate bei gewöhnlicher Temperatur, dann 1 Monat im Wasserbad bei 40 bis 50°) 10%ige KOH-Lsg. einwirken. Aus der wäss. Lsg. wurde durch Ä. das *Isobutenol*, C_4H_7OH, extrahiert, das 1 Jahr getrocknet wurde, Sdp.$_{757}$ 113,75°, d_0^0 0,8677. Die schlechten Analysenresultate, welche Scheschukow erhielt, sind wahrscheinlich durch Feuchtigkeitsgehalt zu erklären. Bei der Einw. von Br in äth. Lsg. entsteht $C_4H_7Br_2(OH)$, farblose Fl., Sdp.$_{12}$ ungefähr 100°, d_0^0 1,9685. Das Isobutenol wird zu Isobuttersäurealdehyd erst bei andauerndem Erhitzen auf 150° im Rohr isomerisiert. Der bei der Darst. von Isobutenol erhaltene unl. Teil erwies sich als ein Polymeres vom Isobutenylchlorid $(C_4H_7Cl)_n$, wahrscheinlich $(C_4H_7Cl)_2$, farblose Fl. von etwas stechendem Geruch, Sdp.$_{745}$ 209 bis 210°, d_0^0 1,0934, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. Aus demselben Polymeren bestehen auch die hochsiedenden Fraktionen der Prodd. der Einw. von Cl auf Isobutylen. — Die Fraktion Sdp. 107 bis 108° besteht aus Dichlorisobutan, Isobutylendichlorid, $C_4H_8Cl_2$, was dadurch bewiesen wird, daß es beim Erwärmen mit K_2CO_3-Lsg. *α-Isobutylenglycol*, Sdp.$_{12}$ 176 bis 178°, gibt. Das Isobutylenchlorid kann als eine ziemlich beständige Verb. gelten, denn es zeigt sich nach 2 Jahren kein Zeichen der Zers., und es wird durch festes KOH erst bei mehrstündigem Erhitzen zersetzt. Aus Isobutenylchlorid und HCl bildet es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. — Die Fraktion Sdp. 131,5 bis 132,5° (Sdp.$_{117}$ 75°) hat die Zus. $C_4H_6Cl_2$, farblose Fl., d_0^0 1,1948, d_0^{20} 1,1726, entfärbt Br- und $KMnO_4$-Lsg. Es sind verschiedene Formeln für dieses Chlorid möglich, wahrscheinlich entspricht es aber der Formel (I.). Das wird dadurch bewiesen, daß es beim Erwärmen mit 10%iger K_2CO_3-Lsg. einen *β-Chloralkohol* (II.) gibt, farblose Fl., Sdp.$_{758}$ 163 bis 164°, d_0^0 1,1457, d_0^{20} 1,1292, welche energisch $KMnO_4$ entfärbt. Es wurde auch der entsprechende *Essigester*, $C_4H_6Cl(C_2H_3O_2)$, gewonnen, farblose Fl., Sdp.$_{784}$ 176 bis 178°, d_0^0 1,1321, d_0^{20} 1,6111. Der Chloralkohol zeigt, wie zu erwarten war, die Isomerisation in Aldehyd, wie das Isobutenol. Ferner wird die Struktur des Chlorids durch die Oxydation mit $KMnO_4$ bewiesen, wobei in den Oxydationsprodd. der oben erwähnte Chloralkohol und der β-Chlor-α-oxyisobuttersäurealdehyd nachgewiesen wurden. — Die Versuche, von diesem Isobutylendichlorid zu einem Kohlenwasserstoff von der Struktur $CH_3-C{=}CH$ / CH_2 (Ring) zu gelangen, führten nicht zum Ziel. — Die Fraktion Sdp. 163,5 bis 164° von der Zus. $C_4H_7Cl_3$ enthält offenbar, wie die Analysen zeigen, eine Verunreinigung, von der das Trichlorisobutan sich schwer trennen läßt.

I. 

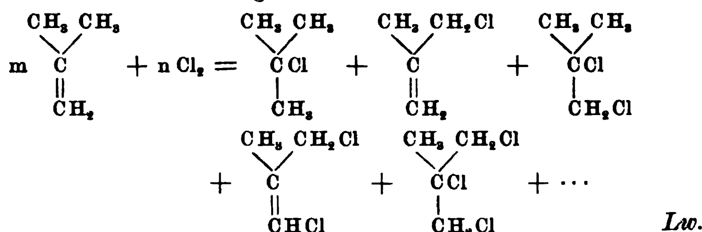
II. 

III. 

Vf. diskutiert eine Reihe von Formeln, die für dieses Dichlorisobutan möglich sind, und gelangt zu dem Schlusse, daß es der Formel (III.) entsprechen muß, was dadurch bewiesen wird, daß es beim Verseifen mit K-Acetat den Essigester des Chloralkohols gibt, der sich auch aus dem

53*

Dichlorisobutylen erhalten läßt. — Die Rk. zwischen Cl_2 und Isobutylen bringt also nacheinander folgende Reihe von Prodd. hervor:



Lw.

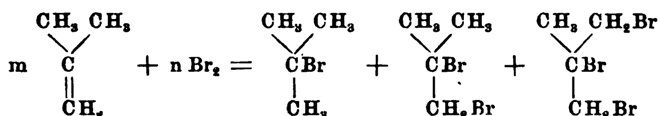
S. A. Pogorjelsky. Über die Einwirkung von Brom auf Isobutylen [1]). — Vf. untersuchte die Einw. von Br auf Isobutylen, die zuerst von Linnemann und Kotta [2]) studiert wurde, welche aber nur die Fraktion Sdp. 148 bis 149°, d. h. das Isobutylendibromid, näher beschrieben haben. Vf. verfolgte hauptsächlich den Zweck, die Struktur des sich hierbei bildenden Tribromisobutans aufzuklären, sowie nachzuweisen, daß sich bei dieser Rk. auch tertiäres Butylbromid bildet. Es wurden die Fraktionen: 1. $Sdp._{757}$ 0 bis 100°, 2. $Sdp._{757}$ 148 bis 149° und 3. $Sdp._{14}$ 107° getrennt. Die Fraktion $Sdp._{757}$ 0 bis 100° gab beim Behandeln mit W. Trimethylcarbinol, was zweifellos beweist, daß sie zum überwiegendsten Teil aus *tertiärem Butylbromid* besteht. — Die Fraktion $Sdp._{14}$ 107° ($Sdp._{10}$ 103°) besteht aus *Tribromisobutan*, $C_4H_7Br_3$, farblose Fl., d_0^0 2,2329, d_0^{21} 2,1974. Um die Struktur dieser Verb. aufzuklären, behandelte der Vf. sie mit verd. K_2CO_3-Lsg., wobei aber HBr abgespalten wurde; ebensowenig führte die Einw. von Zn und A. zum Ziel, weil hierbei nicht nur eine Br_2-Abspaltung, sondern auch eine Reduktion eintritt. Die Rk. des Tribromisobutans mit Ag- oder K-Acetat beweist aber, wie der Vf. ausführlich auseinandersetzt, daß es der Formel (I.) entsprechen muß, da es nur auf diese Weise erklärlich ist, daß sich aus ihm ein *β-Bromester,* $C_8H_6Br(C_2H_3O_2)$, bildet, farblose Fl., $Sdp._{18}$ 96 bis 97°, $Sdp._{765,5}$ 193 bis 194°, d_0^0 1,4278, d_0^{22} 1,3997, aus dem bei der Verseifung der *β-Bromalkohol*, $C_4H_6Br(OH)$, farblose Fl., $Sdp._{752}$ 181 bis 183°, d_0^0 1,5611, d_0^{18} 1,5406, entsteht. Zum Vergleich wurde das Tribromisobutan von der Formel (II.) durch Einw. von Br auf Isocrotylbromid dargestellt. Letzteres wurde aus Isobutylendibromid und alkoh. KOH erhalten und in äth. Lsg. mit Br unter Kühlung behandelt, wobei eine Fl., $Sdp._{14}$ 96°, d_0^0 2,2017, d_0^{21} 2,1753, erhalten wurde, deren Konstanten also von obiger Verb. ganz verschieden waren.



Beim Behandeln mit K-Acetat gibt dieses Tribromderivat nun keinen Ester, sondern eine farblose, sehr hygroskopische Fl., $C_4H_6Br_2$, $Sdp._{770}$ 155,5 bis 156,5°, d_0^0 1,9002, d_0^{21} 1,8657. Damit ist die oben ange-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1488—1505. — [2]) Ann. Chem. **162**, 36; JB. f. 1872, S. 342.

nommene Struktur des Tribromisobutans bewiesen, und die Einwirkungsprodd. von Br auf Isobutylen lassen sich durch die Reihe wiedergeben:



Diese Reihe unterscheidet sich von derjenigen für Cl dadurch, daß in ihr keine ungesättigten Prodd. enthalten sind. — Vf. stellte auch 2 Versuche an, um die Menge der sich bildenden Bromprodd. festzustellen. Beim ersten, wo die Fraktionen direkt gewogen werden, waren es 7,3 Proz. tertiäres Butylbromid, 75,3 Proz. Isobutylendibromid, 17,3 Proz. Tribromisobutan. Beim zweiten Versuch, bei dem die erhaltenen Prodd. der Einw. von H_2O unterworfen wurden, gab es 6 Proz. tertiäres Butylbromid, 72,4 Proz. Isobutylendibromid und 21,6 Proz. Tribromisobutan. Dabei wurde in der wäss. Lsg. merkwürdigerweise *α-Isobutylenoxyd*, $Sdp._{760}$ 51 bis 54°, isoliert, das durch Überführung in *α-Isobutylenglycol*, Sdp. 178°, d_0^0 1,011, erkannt wurde. Wahrscheinlich ist die Bildung dieses Oxyds auf die Entstehung des Bromhydrins des Isobutylens zurückzuführen. *Lw.*

A. W. Istomin. Über die Reihenfolge der Anlagerung von Chlorjod an Isobutylen [1]). — Simpson [2]) und Sorokin [3]) erhielten bei der Einw. von Äthylen und Propylen auf eine Lsg. von *JCl* die Verbb. C_2H_4JCl und C_3H_6JCl. Letzterem legt Sorokin die Struktur $CH_3CHCl.CH_2J$ bei und stellt die Tatsache fest, daß das Cl hier an dem am wenigsten hydrogenisierten C-Atom Platz gefunden hat. Vf. untersuchte nun die Rk. zwischen *Isobutylen* und der wäss. Lsg. von JCl, in der nach der Bildungsweise noch HCl und HJO_3 vorhanden sein mußten, die Nebenrkk. verursachen könnten. Es bildet sich ein JCl-Prod. $Sdp._{22-23}$ 62 bis 63°, d_4^{15} 1,7502. (Daneben entsteht noch eine geringe Menge Chlorisobutylen, Sdp. 105 bis 107°.) Um die Stellung der Halogenatome festzustellen, wurden Substitutionsversuche gemacht. K-Alkoholat führte nicht zum Ziel, ebensowenig K-Acetat. Dagegen entstand beim Kochen mit trockenem CH_3OH während 48 Stunden am Rückflußkühler bei 80° die Verb. $C_4H_8J.OCH_3$, $Sdp._{20-22}$ 69 bis 70°, $Sdp._{760}$ 165 bis 168° (unter starker Zers.). (Daneben bildet sich noch in geringen Mengen eine sehr jodreiche organische Substanz.) Bei der Einw. von Mg konnte erwartet werden, daß sich nach der Zers. mit W. $C_4H_9.OCH_3$ bilden würde, tatsächlich fand aber die Rk. statt: $2\,C_4H_8(OCH_3)J + Mg = MgJ_2 + C_4H_8(OCH_3).C_4H_8(OCH_3)$, d. h. es bildete sich der *Dimethyläther des Octylenglycols*, Sdp. 190 bis 192°. Bei der Einw. von HBr gibt dessen Äther das *Dibromid*, $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.CBr.(CH_3)_2$, tafelförmige Kristalle, Smp. 68,5°, welches mit dem von Pogorjelsky [4]) durch Anlagerung von HBr an Diisocrotyl und Diisobutenyl erhaltenen identisch ist. Bei der Verseifung mit K_2CO_3 in der Kälte geht dieses Bromid in das *ditertiäre γ-Tetramethylbutylen-*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1199—1208. — [2]) Ann. Chem. **127**, 372; JB. f. 1863, S. 494. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **3**, 192; JB. f. 1871, S. 705. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 983; JB. f. 1898, S. 870.

glycol, Smp. 88,5°, über, so daß dem Dimethyläther die Struktur zukommen muß: $(CH_3)_2C(OCH_3)-CH_2.CH_2.C(OCH_3)(CH_3)_2$. Daraus folgt für den Jodäther die Formel $(CH_3)_2C(OCH_3).CH_2J$ und für das Chlorjodprod. $(CH_3)_2CCl.CH_2J$. Also auch hier nimmt das Cl an demjenigen C-Atom Platz, der am wenigsten hydrogenisiert ist. *Lw.*

Léon Maquenne. Zur Reinigung des Acetylengases [1]). — Wenn bei Anwendung von *Hypochloriten* als Reinigungsmittel zuweilen Explosionen eintreten, so sind diese nicht auf freies Cl, sondern wahrscheinlich auf *Chlorstickstoff* zurückzuführen, entstanden aus dem im Rohacetylen enthaltenen NH_3. Letzteres muß daher durch angesäuertes Wasser sorgfältig entfernt werden. *Fa.*

M. Skossarewsky. Über Natriumderivate des Acetylens [2]). — Bekanntlich schrieb Berthelot [3]) den beiden *Na-Substitutionsderivaten des Acetylens* die Formeln C_2HNa und C_2Na_2 zu, während nach Moissan [4]) sie geschrieben werden müssen $C_2Na_2.C_2H_2$ und C_2Na_2. Vf. versuchte die Richtigkeit beider Formeln folgendermaßen zu entscheiden. Er studierte die Einw. von J in Bzl.-Lsg. auf das Mononatriumacetylen. Nach der Formel von Moissan mußten dabei die Rkk. stattfinden: 1. $C_2Na_2.C_2H_2 + J_2 = C_2Na_2 + C_2H_2J_2$; 2. $C_2H_2J_2 + J_2 = C_2H_2J_4$. Nach der Formel von Berthelot aber mußten die Rkk. vor sich gehen: 1. $HC\equiv CNa + J_2 = HC\equiv CJ + NaJ$; 2. $HC\equiv CJ + J_2 = HJC{=}CJ_2$, d. h. im letzteren Fall müßten Trijodäthylen und NaJ entstehen, während im ersteren sich Dijodäthylen oder Tetrajodäthan bilden müßten, ohne Bildung von NaJ. Tatsächlich bildeten sich bis 30 Proz. NaJ, und die Analysenzahlen des Jodids, Smp. 160°, stimmen sehr gut auf Trijodäthylen. Ebenso wurde die Einw. von flüssiger CO_2 unter Druck auf das Mono-Na-Acetylen untersucht. Nach Berthelot muß Acetylenmonocarbonsäure entstehen, d. h. es muß die Rk. stattfinden: $HC\equiv CNa + CO_2 = HC\equiv CCOONa$. Nach Moissan müßte dagegen sich entweder Acetylendicarbonsäure bilden nach der Gleichung: $C_2Na_2.C_2H_2 + 2CO_2 = COONa-C\equiv C.COONa + C_2H_2$ oder Acetylenmonocarbonsäure, aber nur 50 Proz. der berechneten Menge nach den Gleichungen: $C_2Na_2.C_2H_2 + CO_2 = C_2H_2 + NaC\equiv C.CO_2Na$ und $NaC\equiv CCO_2Na + H_2O = NaOH + HC\equiv C.COOH$. Tatsächlich wurde Acetylenmonocarbonsäure, Smp. 6°, und zwar in einer Ausbeute von 75 Proz. erhalten, was für die Formel von Berthelot spricht. Das wurde noch dadurch bestätigt, daß aus Na-Carbid und flüssiger CO_2 sich keine Acetylenmonocarbonsäure erhalten ließ. *Lw.*

F. Küspert. Darstellung des Acetylensilbers [5]). — Für Demonstrationsversuche empfiehlt es sich, *Acetylensilber* direkt aus Acetylen und $AgNO_3$-Lsg., nicht aus CaC_2 und $AgNO_3$-Lsg. darzustellen, um die Säurenatur des Gases zu zeigen. *Fa.*

A. E. Edwards und W. R. Hodgkinson. Über Doppelacetylide. 1. Teil [6]). — Die Vff. behandelten, um einen für militärische Zwecke

---

[1]) Revue générale de Chimie pure et appl. **7**, 345—346; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1486; vgl. JB. f. 1903, S. 740. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 863—872. — [3]) JB. f. 1866, S. 514. — [4]) Compt. rend. **126**, 302; **127**, 911; JB. f. 1899, S. 622. — [5]) Zeitschr. f. physik.-chem. Unterr. **17**, 292; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1199. — [6]) Chem. News **90**, 140.

geeigneten Explosivstoff zu finden, eine Anzahl von Ag-Salzen, entweder in wäss. Lsg. oder in W. suspendiert, mit C_2H_2-Gas. Die besten Resultate gab das *Bichromat*, es resultierte ein orangerotes, gegen Reibung sehr empfindliches und bei 157° heftig explodierendes *Salz* von der Zus. $Ag_2OC_2H_2 . Ag_2CrO_4$. *Fa.*

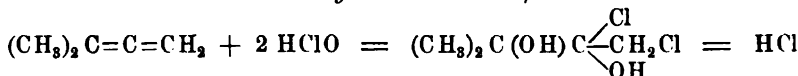
Heinrich Biltz und Otto Mumm. Über die Einwirkung von Acetylen auf Mercurichloridlösung. Trichlormercuriacetaldehyd [1]). — Beim Einleiten von C_2H_2 in eine verd., wäss. Lsg. von $HgCl_2$ entsteht nicht, wie Keiser [2]) angegeben hat, eine Verb. $C_2Hg_2Cl_2$, sondern *Trichlormercuriacetaldehyd*, $(ClHg)_3C.CHO$, gemäß der Gleichung: $C_2H_2 + 3HgCl_2 + H_2O = C_2HOHg_3Cl_3 + 3HCl$. Derselbe Körper entsteht auch, wenn die $HgCl_2$-Lsg. NaCl enthält, und die von K. A. Hofmann [3]) angegebene Formel $(ClHg)_2C{-}Hg{-}CCl_2$ (mit Ringschluß zwischen den beiden C) ist dementsprechend zu korrigieren. Beim Schütteln mit Cl-W. geht der Trichlormercuriacetaldehyd als ein Gemisch von $HgCl_2$ und Chloral in Lsg.: $(ClHg)_3.CHO + 6Cl = CCl_3.CHO + 3HgCl_2$. Die Einw. von J verläuft erheblich komplizierter, unter Umständen beteiligt sich auch der Luft-O an der Rk., deren Prodd. noch nicht gefaßt werden konnten. Durch $KMnO_4$ wird der Trichlormercuriacetaldehyd völlig gespalten zu Mercurisalzen und CO_2. — Eine ganz analoge Rk., wie die obige, findet bei Einw. von C_2H_2 auf *Allylen* statt, es entsteht nicht, wie Kutscheroff [4]) annimmt, eine Verb. $3HgCl_2 . 3HgO . 2C_3H_4$, sondern *Trichlormercuriaceton*, $CH_3.CO.C(HgCl)_3$. *Äthylacetylen* und $HgCl_2$ geben nicht eine Verb. $C_8H_{12}O_3Hg_6Cl_6$ [5]), sondern *Trichlormercurimethyläthylketon*, $C_4H_5OHg_3Cl_3$, Allylen und Mercuriacetat nicht $C_{10}H_{14}O_7Hg_4$ [5]), sondern *Acetatomercurimercuriaceton*, $Hg:C(COCH_3).Hg.O.CO.CH_3$. *Fa.*

N. Wosnesensky. Über das 1,3-Pentadiën [6]). — Vf. wollte aus dem 2,4-Dibrompentan, $CH_3CHBr.CH_2.CHBr.CH_3$, 2 Mol. HBr abspalten, um den ungesättigten Kohlenwasserstoff, der sich dabei bilden soll, zu untersuchen. Alkoh. KOH führt hierbei nicht zum Ziel, da bei deren Einw. ein Gemisch von Äthern entsteht. Dagegen spaltet Chinolin HBr ab, und es entsteht ein Kohlenwasserstoff, Sdp. 41,5 bis 43°, farblose, leicht bewegliche Fl. von starkem Pfeffergeruch, d_0^0 0,6952. Er gibt ein *Tetrabromid*, Smp. 114°. Von den 3 möglichen Formeln: I. *Dimethylallen*, $CH_3CH{=}C{=}CH.CH_3$, II. *Divinylmethan*, $CH_2{=}CH.CH_2.CH{=}CH_2$, III. *1,3-Pentadiën*, $CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$, ist I. ausgeschlossen, da diese Verb. von Kukuritschkin [7]) dargestellt und beschrieben ist, während II., für welche Verb. Hofmann [8]) sein Piperylen hielt, aller Wahrscheinlichkeit nach gar nicht existiert, sondern mit III. identisch ist. Es ist also der vom Vf. erhaltene Kohlenwasserstoff als 1,3-Pentadiën anzusprechen, was noch dadurch bewiesen wird, daß er bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Essigsäure und nicht Malonsäure liefert, was der Fall hätte sein müssen, wenn er nach II. konstituiert wäre. *Lw.*

---

[1]) Ber. 37, 4417—4427. — [2]) Amer. Chem. J. 15, 537; JB. f. 1893, S. 624. — [3]) Ber. 32, 874; JB. f. 1899, S. 1467. — [4]) Ber. 14, 1539; 17, 13; JB. f. 1881, S. 346; f. 1884, S. 518. — [5]) Vgl. Kutscheroff, loc. cit. — [6]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 532—537. — [7]) Daselbst 35, 873; JB. f. 1903, S. 741. — [8]) Ber. 14, 664; JB. f. 1881, S. 925.

F. W. Smirnow. Untersuchung der Reaktion der Addition von unterchloriger Säure an Allenkohlenwasserstoffe. [II. Mitteilung] [1]). — *Die Addition von HClO an as-Dimethylallen* verläuft noch komplizierter als die an Allen. Die Rk. wurde in kleineren Portionen und unter Kühlung mit Schneewasser durchgeführt. Auf dem Boden des Kolbens setzte sich ein gelbliches, schweres Öl ab, welches von der Lsg. getrennt wurde. Letztere wurde mit Ä. extrahiert und nach dem Trocknen und Verdunsten des Ä. bei 10 mm fraktioniert, wobei 5 Fraktionen gesammelt wurden. Die letzte Fraktion enthielt eine beträchtliche Menge Kristalle. Die Fraktion III, $Sdp._{10}$ 80 bis 90°, welche quantitativ bei weitem überwog, wurde nochmals genauer fraktioniert und der bei 84 bis 85° übergehende Teil analysiert. Es stellte sich heraus, daß diese Fraktion besteht aus 80 Proz. *Dimethylchlorketoalkohol*, welcher nach der Rk.



$$(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + 2\,HClO = (CH_3)_2C(OH)C\overset{Cl}{\underset{OH}{\lt}}CH_2Cl = HCl$$

$+ (CH_3)_2C(OH).CO.CH_2Cl$ entstanden war, und aus 20 Proz. *Dimethyldichloraceton*, welches sich nach der Gleichung $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + 2\,HClO = (CH_3)_2CCl.C(OH)_2.CH_2Cl = H_2O + (CH_3)_2CCl.CO.CH_2Cl$ bildete. Dies wurde bewiesen sowohl durch die Analysen als auch durch die Rk. mit Essigsäureanhydrid, wobei sich der *Essigsäureester des Dimethylchlorketoalkohols*, $(CH_3)_2C(OOCCH_3)CO.CH_2Cl$, Smp. 47,5°, $Sdp._{10}$ 102 bis 104°, bildet, und durch die Rk. mit Phenylhydrazin, wobei ein *Osazon*, $(CH_3)_2C(OH)C({=}N.NH.C_6H_5).CH({=}N.NH.C_6H_5)$, Smp. 141° (unter bedeutender Verharzung) entsteht. — Das Dimethyldichloraceton ließ sich rein oder in Form eines Derivats nicht aus dem Gemisch isolieren. — Die aus der letzten Fraktion sich ausscheidenden Kristalle, Smp. 151°, besaßen einen etwas brennenden Geschmack, ll. in W., A. und Ä., fast unl. in Ligroin, und erwiesen sich als *as-Dimethyldichlorglycol*, das nach der Rk.: $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2 + 2\,HClO = (CH_3)_2C(OH){-}CCl_2{-}CH_2OH$, entstanden ist. Mit Acetanhydrid gibt es ein Gemisch von Mono- und Diessigester des Glycols, $(CH_3)_2C(OH)CCl_2.CH_2OOCCH_3$ und $(CH_3)_2C(OOC.CH_3)CCl_2CH_2OOCCH_3$, $Sdp._{10}$ 140 bis 150°. — Fraktion IV, $Sdp._{10}$ 100 bis 110°, ist wahrscheinlich eine Lsg. des Dimethyldichlorglycols in einem hochsiedenden, leicht verharzenden A., vielleicht von der Formel $(CH_3)_2CCl.CO.CH_2OH$, der einen hochsiedenden Essigester liefert. — Fraktion I, $Sdp._{10}$ 54 bis 60°, besteht wahrscheinlich zum größten Teil aus dem primären oder tertiären *Dimethyl-α-chlorallylalkohol*, $(CH_3)_2C{=}CCl.CH_2OH$ oder $(CH_3)_2COH{-}CCl{=}CH_2$. — Es entstanden bei der Rk. 38 Proz. Dimethylchlorketoalkohol, 8,3 Proz. Dimethyldichloraceton, 7,6 Proz. Dimethyldichlorglycol, 12 Proz. Dimethyl-α-chlorallylalkohol und vielleicht noch einige Prozente an primärem Dimethylchlorketoalkohol. *Lw.*

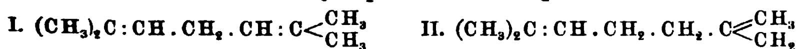
K. W. Sidorenko. Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Diallyl [2]). — Vf. wollte die Angaben von Henry [3]) nachprüfen, der aus N_2O_4 und *Diallyl* feste Kristalle von der Zus. $C_6H_{10}(N_2O_4)_2$ erhalten

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1184—1199; I. Mitteilung vgl. JB. f. 1903, S. 740. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 898—905. — [3]) Ber. 2, 279; JB. f. 1869, S. 383.

haben will. Vf. gelang es aber nicht, Kristalle zu erlangen, sondern bei ihm bildete sich, sei es, daß er gasförmiges N_2O_4 in eine mit Schnee und NaCl gekühlte äth. Lsg. von Diallyl, Sdp. 58,2 bis 58,8°, einleitete, sei es, daß er beide Stoffe in äth. Lsg. reagieren ließ, eine bräunliche, sehr zähe Fl., die sich manchmal hält, manchmal sich aber zers. und verharzt. Sie wurde mit Sn und HCl reduziert, wobei eine Base erhalten wurde, deren $PtCl_4$-Doppelsalz, $C_6H_{10}(NH_2 . HCl)_2PtCl_4$, einen sehr feinen Niederschlag darstellt, unl. in Ä. Bei Versuchen, das Amin bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, ging die Hauptmenge bei 185 bis 190° über. Es gibt ein *Oxalat*, $C_6H_{10}(NH_2)_2 . C_2H_2O_2$, gruppenförmig geordnete Nadeln (aus wäss. A.), l. im W., unl. in A. und Ä., Smp. bei langsamem Erhitzen 166°, bei schnellem 190°. Das *HCl-Salz*, $C_6H_{10}(NH_2 . HCl)_2$, konnte nicht ganz rein erhalten werden. Die Rk. mit Benzolsulfochlorid, $C_6H_5SO_2Cl$, wobei eine beim Abkühlen erstarrende Substanz entsteht, in Ä. l., in W. unl. ist und $KMnO_4$ schnell entfärbt, beweist den ungesättigten Charakter des Amins; denn das zum Vergleich dargestellte Benzolsulfochloridderivat des $C_6H_{12}(NH_2)_2$ entfärbt $KMnO_4$-Lsg. während einer ganzen Stunde nicht. Die Struktur des Amins ist wahrscheinlich $CH_2{=}CH{=}CH_2 . CH_2 . CHNH_2 . CH_2NH_2$. *Lw.*

C. Harries und R. Weil. Über 2,6-Dimethylheptadiën-2,5-diozonid [1]). — Durch Einw. von Magnesiummethyljodid auf Methylheptenon entsteht das 2,6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6), $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$. Dieser tertiäre A. liefert mit Eisessig-HBr ein Dibromid, welches nach der von Klages [2]) vorgeschlagenen Methode durch Pyridin in das Dimethylheptadiën umgewandelt wird. *Experimentelles.* *2,6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6).* 5 g Mg-Band werden mit 120 g absolutem Ä. übergossen und 30,3 g $CH_3.J$ zugefügt. Wenn die Rk. vorüber ist, erwärmt man noch 1 Stde. auf dem Wasserbade und fügt 20 g Methylheptenon hinzu. Nach ½stündigem Erwärmen gießt man das Ganze auf 120 g 50%iger Essigsäure, nimmt mit Ä. auf und neutralisiert den abgehobenen Ä. mit $NaHCO_3$. Beim Verdunsten des Ä. hinterbleibt ein schwach gelbes Öl. Ausbeute 20 g. $Sdp._{10,5}$ 73 bis 75°, $\Delta_{20} = 0,85496$, $n\delta_{20} = 1,45062$. *2,6-Dimethyl-2,6-dibromheptan*, $C_9H_{18}Br_2$, aus Dimethylheptenol (20 g) und der doppelt mol. Menge Eisessig-HBr. Ausbeute 36 g. Smp. 35°. Lange Nadeln aus Holzgeist. *2,6-Dimethylheptadiën-(2,5)*, C_9H_{16}. Kocht man das soeben beschriebene Dibromid mit der 5fachen Menge trockenem Pyridin ½ Stde. am Rückflußkühler, so wird aller HBr abgespalten. Der Kohlenwasserstoff wird aus dieser mit H_2SO_4 übersättigten Lsg. durch Ä. ausgeschüttelt. Angenehm blumenartig riechende, farblose Fl. Sdp. 140 bis 142°, $\Delta_{22} = 0,7626$, $n\delta_{22} = 1,44361$. Durch Eisessig-HBr wird das oben beschriebene feste Dibromhydrat (Smp. 35°) zurückgebildet. Für die Konstitution liegen nach Art der Entstehung des Kohlenwasserstoffs aus Methylheptenon zwei Möglichkeiten vor:

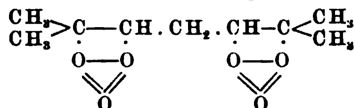


I. $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH:C{<}^{CH_3}_{CH_3}$ II. $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C{\lessgtr}^{CH_3}_{CH_2}$

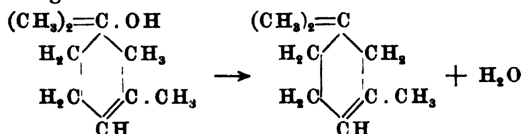
Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen O_3 bei Ggw. von H_2O untersucht. Das Dimethylheptadiën geht

[1]) Ber. 37, 845—850. — [2]) Ber. 35, 2649.

dabei zum größeren Teil in Lsg., zum kleineren Teil bildet sich ein weißer fester Körper. Die Lsg. reduziert Fehlingsche Lsg. in der Wärme, es ist also Aldehydspaltung vor sich gegangen. Nach Formel I müßten Malondialdehyd und Aceton, nach Formel II Lävulinaldehyd, Aceton und Formaldehyd entstehen. Vff. fanden, daß Formel II nicht vorliegen kann, doch ist Formel I noch nicht hinreichend bewiesen. *2,6-Dimethylheptadiën-(2,5)-diozonid*, erhalten durch Einw. von O_3 unter Ausschluß von H_2O auf den Kohlenwasserstoff. Die Vff. geben der Verb., die noch nicht physikalisch untersucht ist, vorläufig folgende Formel:



Synthese des α-Cyklogeraniolens [1,1,3-Trimethylcyklohexen-(3)]. Aus dem 2,6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6) kann durch Abspaltung von H_2O auch ein anderer Kohlenwasserstoff entstehen, wenn man diesen tertiären A. nämlich mit wäss. H_3PO_4 kocht. Der entstehende Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem Cyklogeraniolen von Tiemann[1]). Den Vorgang erklären Vff. folgendermaßen:



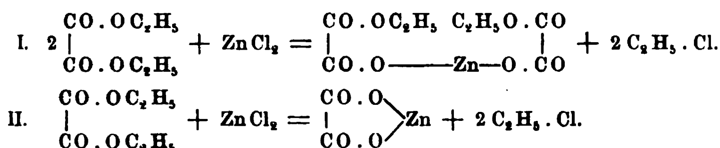
Da das Methylheptenon durch Synthese zugänglich ist, so stellt seine Überführung in α-Cyklogeraniolen eine Totalsynthese der letzteren Verb. dar. Die Ggw. von β-Cyklogeraniolen wurde bisher nicht nachgewiesen. *α-Cyklogeraniolen.* 10 g Dimethylheptenol werden mit einem Überschuß geschmolzener H_3PO_4 übergossen. Unter Erwärmen färbt sich das Gemisch rot und wird noch $^1/_4$ Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird im CO_2-Strome destilliert, wobei mit H_2O ein gelbes Öl übergeht. $Sdp._{735}$ 138 bis 142°. Ausbeute 7 g. Farblose Fl., schwach nach Cymol riechend. $\varDelta_{21,5} = 0{,}7911$, $n\delta_{21,5} = 1{,}44612$. Diese Konstanten stimmen mit den für Cyklogeraniolen von Tiemann ermittelten gut überein. O. Wallach[2]) hat gezeigt, daß das α-Cyklogeraniolen ein *Nitrosat*, $C_9H_{16}N_2O_4$, vom Smp. 102 bis 104° bildet. Vff. erhielten aus ihrem Präparat nach Angaben Wallachs ein Nitrosat vom Smp. 103°, so daß ein Zweifel an der Identität beider Verbb. nicht bestehen kann. Cyklogeraniolen liefert mit O_3, bei Ggw. von H_2O behandelt, ein dickes Öl, anscheinend ein *Ozonid*, $C_9H_{16}O_4$; bessere Ausbeute erhält man aber bei peinlichem Ausschluß von H_2O. Farbloses dickes Öl von erstickendem Geruch, $\varDelta_{17} = 1{,}0983$, $n\delta_{17} = 1{,}46509$. Beim Sieden im Vakuum nimmt das Ozonid wahrscheinlich die einfache Mol.-Größe an, da es ohne Zers. bei 80 bis 100° und 10 mm Druck destilliert, aber dünnflüssiger wird. Das Oxydationsprod. des Cyklogeraniolens hat die gleichen Eigenschaften wie die anderer Ozonide: es verpufft beim Erhitzen, verkohlt mit konz. H_2SO_4 usw. *Bsch.*

[1]) Ber. **26**, 2227; **31**, 881; **33**, 3711; JB. f. 1893, S. 1527 ff.; f. 1898, S. 1766. — [2]) Ann. Chem. **324**, 102.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

John Norman Collie. Notiz über Fluormethyl[1]). — Das Gas wurde durch Erhitzen von Tetramethylammoniumfluorid gewonnen und mit Hilfe von flüssiger Luft verflüssigt. Die Fl. hat den $Sdp._{742,5}$ — 78°, D. 16,95 (bezogen auf H). Das Gas zeigt ein charakteristisches Spektrum, welches sich sofort ändert, wenn man elektrische Funken durchschlagen läßt. Die Zers. geht zunächst nach der Gleichung: $4\,CH_3F = 4\,C + 4\,H_2 + 2\,H_2F_2$ vor sich, im weiteren Verlauf nimmt auch die SiO_2 des Glases daran teil: $2\,H_2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + 2\,H_2O$; $SiF_4 + 2\,H_2 = 2\,H_2F_2 + Si$. Das Si wächst, gemischt mit C, in Form dünner Fäden von der positiven zur negativen Elektrode. *Fa.*

O. Aschan. Eine neue Bildungsweise für die Alkylhaloide[2]). — Oxalsäureester reagieren bei gelindem Erwärmen lebhaft miteinander unter Entbindung von Äthylchlorid. Die Rk. findet nach Vf. im Sinne folgender Gleichungen statt:



Bei Anwendung von *Borneolester* ließ sich die Rk. nicht anwenden, sondern es bildete sich *Camphen*, dagegen werden sich wohl zur Umsetzung mit den Zinkhaloiden die Ester aller Säuren eignen, welche ein unl. Zn-Salz geben. Vf. hat bei seinen Versuchen nur die Ester der Oxalsäure und Benzoësäure angewandt, und zwar die Methyl-, Äthyl- und Amylester. Das Verfahren ist ganz einfach. Man versetzt den Ester mit 2 bis 3 Moll. des Zinkhaloides und erhitzt, solange noch leicht flüchtige Substanzen übergehen. Die Zinkhaloide müssen vorher geschmolzen und fein gepulvert sein. Statt des schwierig zu beschaffenden ZnJ_2 kann man eine Mischung äquimol. Mengen $ZnCl_2 + 2\,KJ$ benutzen, deren Lsg. eingetrocknet und nachher geschmolzen wird. Die Ausbeuten variierten zwischen 30 und 55 Proz. der Theorie. Vf. schließt daraus, daß die Rk. im Sinne der Gleichung I verläuft. Die aus dem aktiven Amylalkohol des Handels bereiteten Amylester der Oxalsäure und Benzoësäure ergaben mit $ZnCl_2$ ein inaktives Amylchlorid, während mit dem $ZnBr_2$ und ZnJ_2 stark rechtsdrehendes Amylbromid und -jodid erhalten wurden. *Bsch.*

F. J. Machalske. Darstellung von Kohlenstoffchloriden[3]). — Erhitzt man ein Gemisch von Koks, NaCl und SiO_2 in einem mit MgO-Ziegeln ausgekleideten elektrischen Ofen auf nicht ganz 2000°, so entstehen Na-Silikate und *Kohlenstoffchloride*, wie CCl_4, C_2Cl_3 usw. Letztere entweichen durch ein Abzugsrohr und werden kondensiert. Auch *Chlorschwefel* läßt sich ähnlich darstellen. *Fa.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1317—1318. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 683—684. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 10, 265—266; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1069.

J. E. Teeple. Elektrolytische Darstellung von Chloroform aus Aceton [1]). — Elektrolysiert man eine 20%ige Lsg. von KCl oder NaCl in Ggw. von *Aceton* bei 15 bis 20° mit Pt-Anode und -Kathode, so bildet sich eine geringe Menge *Chloroform*. Die Rkk. sind ganz analog denjenigen bei der elektrolytischen Darst. des Jodoforms [2]), nämlich: $6\,NaCl + 6\,H_2O = 6\,NaOH + 6\,Cl + 6\,H$; $6\,NaOH + 6\,Cl = 3\,NaOCl + 3\,NaCl + 3\,H_2O$; $3\,NaOCl + CH_3.CO.CH_3 = CCl_3.CO.CH_3 + 3\,NaOH$; $CCl_3.CO.CH_3 + NaOH = CHCl_3 + NaC_2H_3O_2$. Das Hypochlorit reagiert aber mit Aceton viel langsamer als das Hypojodit. Durch das überschüssige NaOH wird auch hier die Ausbeute stark beeinträchtigt, man beseitigt es am besten durch Einleiten eines Cl-Stromes. Vf. hält die Methode für praktisch verwertbar. Noch bessere Resultate würde die Elektrolyse einer $CaCl_2$-Lsg. in Ggw. von Aceton liefern, wenn es gelänge, den hohen Widerstand der auf der Kathode sich bildenden Niederschläge zu überwinden. *Fa.*

John Wade und Horace Finnemore. Einfluß von feuchtem Alkohol und von Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms [3]). — Während der Sdp. des reinen Chlfs. bei 61,1° liegt, fängt das käufliche Chlf. aus Aceton bei 55°, dasjenige aus A. bei 54° an zu sieden. Die Ursachen sind im ersten Falle ein ternäres Gemisch von Chlf., A. [4]) und W. (4,0 Proz. A., 3,5 Proz. W., Sdp. 55,5°, $D.^{15}_{15}$ 1,4498), ein binäres Gemisch von Chlf. und W. (2,5 Proz. W., Sdp. 56,1°, $D.^{15}_{15}$ 1,4993), sowie ein binäres Gemisch von Chlf. und A. (7 Proz. A., Sdp. 59,4°, $D.^{15}_{15}$ 1,4112), im zweiten ein geringer Gehalt an *Chloräthyl*, welches die anästhetische Wirkung erhöht. *Fa.*

Gefäß zur Aufbewahrung von Chloroform [5]). — Chlf. hat sich als Gegenmittel bei *Vergiftungen durch nitrose Gase* am besten bewährt. Zur verlustfreien Aufbewahrung desselben in kleinen Mengen werden Gefäße empfohlen, deren Besonderheit darin besteht, daß die Stopfen durch zwei Spiralfedern festgehalten werden. *Fa.*

Heinrich Biltz und Ernst Küppers. Über den thermischen Zerfall der beiden Dichloräthane [6]). — Durch Dichtebestimmungen nach dem Gasverdrängungsverfahren, sowie nach Dumas, ferner durch Messungen der Rks.-Geschwindigkeit in einem besonderen, durch Zeichnung erläuterten App. wurde folgendes festgestellt. Die thermische Spaltung der *Dichloräthane* in HCl und Monochloräthylen wird innerhalb 300 und 450° ausschließlich katalytisch ausgelöst; das Wesen des Katalysators konnte nicht aufgeklärt werden. Eine Messung der Gleichgewichtskonstanten ließ sich bei keiner Temperatur ermöglichen. Die Spaltung ist wahrscheinlich eine einseitig verlaufende Zers. Die Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind in Tabellen zusammengestellt. *Fa.*

Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg. Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid. [D. R.-P. Nr. 154657] [7]). — Das Rks.-Prod. aus Acetylen und $SbCl_5$ wird abwechselnd mit Cl und C_2H_2 behandelt und aus dem Prod. das ent-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 536—543. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 845. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 938—949. — [4]) Als Präservierungsmittel wird dem Chlf. aus Aceton ½ Proz. A. zugesetzt; vgl. Adrian, JB. f. 1903, S. 743. — [5]) Chemikerzeit. 28, 665. — [6]) Ber. 37, 2398—2423. — [7]) Patentbl. 25, 1647.

standene *Acetylentetrachlorid* abgeschieden. Wird das Einleiten von Chlor und Acetylen gleichzeitig vorgenommen, so muß durch entsprechende Konstruktion des App. dafür Sorge getragen werden, daß die beiden Gase nicht miteinander in Berührung treten können. *Oett.*

Erich Müller und Richard Loebe. Elektrolytische Darstellung von Bromoform [1]). — Die Elektrolyse geschieht ohne Diaphragma unter Anwendung einer 25%igen KBr-Lsg., welcher Aceton und etwas K_2CrO_4 zugesetzt und durch welche ein Strom von CO_2 geleitet wird. Ausbeute 60 bis 80 Proz. Wenn der CO_2-Strom sehr kräftig ist, so wird *Brombromoform* erhalten, welches durch acetonhaltige Sodalsg. zers. wird. In diesem Fall ist die Ausbeute höher: 90 Proz. *Fa.*

J. v. Braun. Über 1,5-Dibrompentan [2]). — Dieser Körper, $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$, entsteht neben Benzonitril durch Erwärmen von *Benzoylpiperidin*, $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N.CO.C_6H_5$, mit PBr_5 und Vakuumdest. des Rk.-Prod. Wasserhelle, aromatisch riechende Fl., Sdp. 220 bis 222° (geringe Zers.), $Sdp._{14}$ 104 bis 105°, Ausbeute 73 bis 78 Proz. Gibt beim Erwärmen mit Anilin *Phenylpiperidin*, $C_5H_{10}N.C_6H_5$, in nahezu theoretischer Ausbeute. Wasserhelle, beim Stehen gelb werdende Fl., $Sdp._{752}$ 257 bis 258°. Die nunmehrige leichte Zugänglichkeit des *1,5-Dibrompentans* ermöglicht viele Synthesen. *Fa.*

J. E. Teeple. Elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Aceton [3]). — Zur Elektrolyse (ohne Diaphragma) wurde eine 10 bis 12%ige neutrale KJ-Lsg. mit etwa 1 Proz. *Aceton*, als Anode ein auf dem Boden des Gefäßes liegendes Pt-Blech, als Kathode ein die Oberfläche der Fl. gerade noch berührender Pt-Draht angewendet. Unter diesen Bedingungen wird die Bildung von KOJ möglichst begünstigt. Wahrscheinlich treten folgende Rkk. ein: $6KJ + 6H_2O = 6KOH + 6H + 6J$; $6KOH + 6J = 3KJ + 3KOJ + 3H_2O$; $3KOJ + C_3H_6O = CJ_3.CO.CH_3 + 3KOH$; $CJ_3.CO.CH_3 + KOH = CHJ_3 + CH_3.COOK$. Die Ausbeute ist daher gering, wenn man nicht das während der Elektrolyse entstehende KOH durch CO_2, HCl, HJ oder J neutralisiert. Im letzteren Fall steigert sie sich bis zu 94,5 Proz. *Fa.*

Utz. Gehaltsbestimmung von Jodoform und Jodoformbestimmung in Verbandstoffen [4]). — Vf. bespricht verschiedene schon bekannte Methoden, die zur Jodoformbestimmung in Verbandstoffen vorgeschlagen sind. *Tr.*

Arthur Slator. Zersetzung des Acetylenjodids unter dem Einfluß des Jodions [5]). — Verschiedene Versuchsreihen führten zu folgenden Resultaten. *Äthylenjodid* zers. sich in wässerig-alkoh. Lsg. in Ggw. von KJ quantitativ in Äthylen und J. Das KJ nimmt direkt oder katalytisch an der Rk. teil. Auch die Abspaltung von J in Lsgg. von *Jodmethyl, Isopropyljodid, Jodessigsäureäthylester* wird durch Zusatz von KJ beschleunigt. *Äthylenbromjodid* zers. sich in Ggw. von KJ gemäß der Gleichung: $C_2H_4JBr + KJ = C_2H_4 + J_2 + KBr$. Die Geschwindig-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 409—414; vgl. Conghlin, Amer. Chem. J. 27, 63. — [2]) Ber. 37, 3210—3213. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 170—177; vgl. E. Schering, D. R.-P. Nr. 29771; H. Abbot, JB. f. 1903, S. 744, sowie diesen JB., S. 844. — [4]) Pharm. Centr.-H. 45, 985—987. — [5]) Chem. Soc. J. 85, 1697—1708.

keit der Rk. ist etwa 3 mal kleiner als beim Äthylenjodid, letzteres scheint nicht als Zwischenprod. zu entstehen. *Fa.*

A. Peratoner und R. Spallino. Über das angebliche Monojodacetylen [1]). — Das von Paterno und Peratoner [2]) beschriebene „zweite Jodacetylen", welches als leicht flüchtiges Öl von angenehmem Geruch aus C_2H_2 (dargestellt aus Acetylenkupfer und HCl), J, HJO_3 und A. erhalten wurde, ist aus der Literatur zu streichen. Es entpuppte sich bei nochmaliger eingehender Untersuchung als ein Gemisch von Dijodacetylen, CHJ:CHJ, Smp. 71°, Vinylchlorid, $CH_2:CHCl$, Äthylidenchlorid, $CH_3.CHCl_2$, Sdp. 57°, und C_2H_2. *Fa.*

Heinrich Biltz und Ernst Küppers. Über die Darstellung des Dijodacetylens [3]). — Eine von H. Biltz [4]) früher angegebene Methode zur Darst. von C_2J_2 aus CaC_2 hat verschiedene Nachteile. Dagegen liefert das folgende Verfahren in sehr guter Ausbeute rein weißes *Dijodacetylen.* In 300 ccm $^1/_2$ n-Kalilauge, welche durch Eis gekühlt und durch eine Turbine lebhaft gerührt wird, leitet man einen Strom von C_2H_2, während gleichzeitig eine Lsg. von 32 g J und 35 g KJ in 25 g W. in der Weise zutropft, daß die Jodfarbe in der Mischung nie dauernd stehen bleibt. Das C_2J_2 fällt flockig aus und wird eventuell aus Ligroin kristallisiert. Die Rk. ist die folgende: $C_2H_2 + KOJ + 2J = C_2J_2 + KJ + H_2O$. Somit wirkt J im Verein mit Hypojodit jodierend, und die neue Methode ist das erste Beispiel der Jodierung eines Kohlenwasserstoffs in wässerig-alkalischer Lsg. *Fa.*

Rudolf Schenck und J. Litzendorff. Über die Spaltung des Dijodacetylens [5]). — *Dijodacetylen*, C_2J_2, bildet in reinem Zustande schneeweiße Kristalle von widerwärtigem Geruch, Smp. 74°. Seine Zers. nach der Gleichung: $2C_2J_2 = C_2J_4 + C_2$ erfolgt auch in Lösungsmitteln mit meßbarer Geschwindigkeit. Als Maß diente die Menge des ausgeschiedenen C. Die Rk. erwies sich als eine solche erster Ordnung. Durch Katalysatoren, z. B. HgJ_2, läßt sie sich beschleunigen, durch das Licht wird sie so stark beeinflußt, daß sie direkt zur Erzielung photographischer Bilder dienen kann. Die Nebenrk.: $C_2J_4 = C_2J_2 + J_2$ ist umkehrbar und wird ebenfalls durch das Licht begünstigt. Bei Einw. von alkoh. Alkali auf C_2J_2 entstehen CO und C_2H_2. Betrachtet man den nascierenden C als Ausgangsmaterial beider Gase, so kommt derselbe in eine vollkommene Analogie mit den anderen Nichtmetallen, welche ebenfalls bei Einw. alkoh. Alkalis gleichzeitig H- und O-Verbb. liefern. *Fa.*

Nitroso- und Nitroderivate.

Ottorino Angelucci. Über die Konstitution der Pernitrosoverbindungen [6]). — Während Angeli für die Pernitrosoverbb. die Formel

$$:C\left\langle\begin{matrix} N.O \\ | \quad \cdot \\ N.O \end{matrix}\right.$$

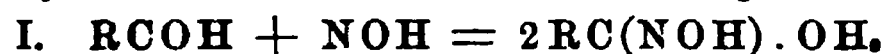
wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Glyoximperoxyden bevorzugt,

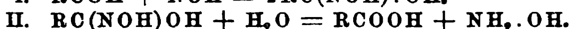
---

[1]) Gazz. chim. ital. 34, I, 420—428. — [2]) Daselbst 19, 587; JB. f. 1890, S. 873 f. — [3]) Ber. 37, 4412—4416. — [4]) Ber. 30, 1200; JB. f. 1897, S. 1130. — [5]) Ber. 37, 3453—3464. — [6]) L'Orosi 26, 8 Seiten; Ref. Chem. Centr. 75, I, 727.

spricht sich Vf. für die Formel $:C:NO.N:O$ der *Nitrosoxime* aus. Die Pernitrosoverbb. zeigen nach Vf. keine so weitgehende Analogie mit den Glyoximperoxyden, da letztere durch Reduktion Glyoxime, die *Campherpernitrosoverb.* dagegen bei der Reduktion ein sauerstofffreies Prod., Smp. 175 bis 178°, liefert. Mit Aminen reagieren die Pernitrosoverbb. nach der Gleichung: $R:C:N_2O_2 + H_2NR_1 = H_2O + N_2O + R:C:NR_1$. *Fro.*

Angelo Angeli und Francesco Angelico. Über einige Hydroxamsäuren [1]). — I. Bei der Bereitung der *Nitrohydroxylaminsäure* aus Äthylnitrat, Natriumäthylat und Hydroxylamin erhalten Vff. nur eine Ausbeute von höchstens 50 Proz. und finden, daß der Ausfall im wesentlichen veranlaßt wird durch die Einw. von Äthylnitrat und Natriumäthylat aufeinander; hierbei entstehen aus dem Äthylnitrat Acetaldehyd und salpetrige Säure: $CH_3.CH_2O.NO_2 = CH_3.CHO + NO_2H$, welche im Rk.-Prod. als Aldoxim und Nitrit enthalten sind. Es gelingt in der Tat, im Prod. der Rk. diese beiden Stoffe nachzuweisen, ebenso gelingt der Nachweis von Isovaleraldoxim, wenn statt des Äthylnitrits Amylnitrit verwendet wird. II. Die Salze der Nitrohydroxylaminsäure $(NO_2H)(NOH)$ spalten sich bei verschiedenen Rkk. in Nitrite und Nitroxyl, welches je nach den Rks.-Bedingungen in Rkk. eintritt. Vff. nehmen an, daß die Salze elektrolytisch dissoziiert sind in N_2O_3, Na, Na und die Neigung haben, in NO_2, NO, Na, Na zu zerfallen. Das Silbersalz müßte demgemäß zerfallen: $Ag_2N_2O_3 = AgNO_2 + AgNO$ und das letzte Prod. weiter: $AgNO = Ag + NO$. In der Tat gelingt es Vff., nachzuweisen, daß auf 1 At. Ag 1 Mol. NO in Freiheit gesetzt wird. III. Eine Oxydation mit sehr verd. $KMnO_4$ ergibt einen Verbrauch an Oxydationsmittel, welcher sehr nahe der folgenden Gleichung entspricht: $Na_2N_2O_3 + 3O = 2NaNO_3$. IV. Mit Aldehyden reagiert die Nitrohydroxylaminsäure nach den Gleichungen:


I. $RCOH + NOH = 2RC(NOH).OH.$


II. $RC(NOH)OH + H_2O = RCOOH + NH_2.OH.$

Nach der ersten Gleichung entstehen Hydroxamsäuren, nach der zweiten werden sie gespalten in Säuren und Hydroxylamin. Vff. behaupten, die Nitrohydroxylaminsäure sei das einzige Mittel, die Aldehyde (durch Hydroxamsäurebildung) von den Ketonen zu unterscheiden, und das bequemste Reagens, um Aldehyde in die entsprechenden Säuren zu verwandeln. *Fro.*

Henry W. Brownsdon. Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Knallquecksilber [2]). — Knallquecksilber wird durch einen Überschuß von Na-Thiosulfat zersetzt und die erhaltene Lsg. reagiert alkalisch. Durch Titration dieser Lsg. (Indicator Methylorange) läßt sich die Knallquecksilbermenge ermitteln. Es darf nicht mehr als 0,04 bis 0,05 g des Präparates zur Anwendung kommen. Die Ausführung der Analyse wird genau beschrieben. *Ht.*

Julius Schmidt und Fritz Leipprand. Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosobromid [3]). — Vff. verwerten die mit dem Nitrosobromid gemachten Versuche als Stützen ihrer Ansicht von der Konstitution des Nitrosochlorids gegenüber den Einwänden von

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 50—57. — [2]) Chem. News **89**, 303—304. — [3]) Ber. **37**, 532—545; vgl. auch JB. f. 1903, S. 746.

Hantzsch. Bei der Einw. von eiskalter HBr auf *Trimethyläthylen (Amylen)* und Amylnitrit entsteht erst eine blaue monomolekulare, dann aber eine weiße dimolekulare Verb., das *Bistrimethyläthylenitrosobromid*, Smp. 67°, welche leicht in das monomolekulare *Trimethyläthylennitrosobromid*, $(CH_3)_2CBr.CH(CH_3).NO$, übergeht. Auch diese Verb. verwandelt sich sehr leicht in das *Trimethyläthylenisonitrosobromid*, $(CH_3)_2CBr.C(CH_3):NOH$. Die Formel der letztgenannten Verb. wird bewiesen durch Spaltung in Keton und Hydroxylamin, Benzoylierung, Methylierung mittels Diazomethan und Addition von Phenylcyanat, endlich auch durch die Einw. von Cl, welches das Br verdrängt und oxydierend wirkt und so *Methyl-2-dichlor-2,3-nitroso-3-butan*, $(CH_3)_2.CCl.CCl(CH_3).N:O$, Smp. 119 bis 120°, erzeugt. Der Umstand, daß alle diese hier wie beim Nitrosochlorid und ähnlichen Derivaten beobachteten Isomerieerscheinungen beim Tetramethyläthylennitrosobromid wegfallen, wird von Vff. als Beweis dafür benutzt, daß „die Additionsprodd. von Stickstofftetroxyd, Stickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid an Trimethyläthylen sekundäre Nitrosoverbb. von der allgemeinen Formel $(CH_3)_2CR.CH(CH_3).N:O$, sind". — Aus Trimethyläthylen, Amylnitrit und eiskalter HBr entsteht in Kältemischung eine blaue Verb., die langsam in das weiße *Bistrimethyläthylennitrosobromid*, $C_5H_{10}ONBr$, Smp. 67°, übergeht. Die bimolekulare Verb. geht durch Erwärmen oder durch Behandeln mit Lösungsmitteln leicht in die blaue monomolekulare, letztere aber beim Schmelzen oder bei vorsichtigem Erhitzen in Lsgg. in das *Bromisopropylmethylketoxim (Trimethyläthylenisonitrosobromid)*, $C_5H_{10}ONBr$, weiße Prismen aus Ligroin, Smp. 78 bis 79°, über. Das Benzoylderivat dieses Ketoxims, $C_{12}H_{14}O_2NBr$, schm. bei 70 bis 71°, das p-Nitrobenzoylderivat, $C_{12}H_{13}O_4N_2Br$, bei 105°, der Methylester, $C_6H_{12}NOBr$, ist flüssig. Das Additionsprod. von Phenylcyanat an das Ketoxim, $C_{12}H_{15}O_2N_2Br$, schm. bei 88 bis 89°. Starke HCl spaltet das Ketoxim in Hydroxylamin und das *Oxyisopropylmethylketon*, $(CH_3)_2.COH.CO.CH_3$, identifiziert durch sein bereits bekanntes Semicarbazon; Chlor verwandelt das Ketoxim in *Methyl-2-dichlor-2,3-nitroso-3-butan (Chlornitrosoäthylchlorisopropyl)*, $C_5H_9ONCl_2$, tiefblaue Nadeln, Smp. 119 bis 120°, identisch mit dem Prod., das aus Trimethyläthylennitrosochlorid und Chlor entsteht. Durch KOH wird das Ketoxim in *Polytrimethylnitrosoäthylen*, $[(CH_3)_2C:C(CH_3).NO]_n$, weißes Pulver, Smp. 140 bis 145°, verwandelt. *Fro.*

Julius Schmidt und Fritz Leipprand. Über Tetramethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2,3-dimethylbutan [1]). — Aus Tetramethyläthylen, Amylnitrit und HBr entsteht bei Eiskühlung das *Tetramethyläthylennitrosobromid*, $(CH_3)_2CBr.C(CH_3)_2N:O$, blaues, sehr flüchtiges Kristallpulver, welches ebenso wie das entsprechende Nitrosochlorid nur in einer Modifikation vorkommt und durch kein Mittel in eine isomere Verb. umgelagert werden kann. Durch Sonnenlicht wird das Nitrosobromid zers., verliert seine Farbe, gibt Stickoxyd ab und verwandelt sich in *Tetramethyläthylendibromid*, $(CH_3)_2CBr.CBr(CH_3)_2$, Nadeln aus A., Smp. 140°; durch KOH wird aus dem Nitrosobromid der Kohlenwasserstoff regeneriert. — Aus Monobromtrimethyläthylen,

[1]) Ber. 37, 545—549.

$(CH_3)_2C:CBr.CH_3$, entsteht sowohl durch Nitrosylbromid als auch durch Brom das *Monobromtrimethyläthylendibromid (2-Methyl-2,3,3-tribrombutan)*, $(CH_3)_2CBr.CBr_2.CH_3$, weiße, leicht flüchtige Nadeln von campherartigem Geruch aus A. *Fro.*

M. J. Konowalow. Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Haloidverbindungen (vorläufige Mitteilung [1]). — Vf. untersucht systematisch die Einw. von verd. HNO_3, D. 1,075, auf gesättigte Halogenalkyle. Die ersten Versuche führte er mit Frl. Kikina aus [2]), wobei sie HCl-Pinen, d. h. Bornylchlorid, nitrierten. Jetzt wurden folgende Verbb. untersucht: Isobutylchlorid, $(CH_3)_2CH.CH_2Cl$, wurde im zugeschmolzenen Rohre mit HNO_3 im Wasserbad erhitzt, wobei das *Nitroisobutylchlorid*, $(CH_3)_2C(NO_2)CH_2Cl$, Sdp. 181 bis 185°, d_0^{20} 1,1867, erhalten wurde. Von sekundären Verbb. wurde das Isopropylbromid, $(CH_3)_2CHBr$, auf dieselbe Weise behandelt, wobei die Bildung einer Nitroverb. festgestellt wurde, die mit alkoh. KOH ein Salz liefert; in weit größeren Mengen aber entstanden organische feste Säuren, welche viel Halogen enthielten. Von tertiären Verbb. wurden untersucht: das tertiäre Amylchlorid, $(CH_3)_2CCl.C_2H_5$, das hauptsächlich Amylen und daneben Nitroprodd. lieferte, die halogenfrei waren, und tertiäres Butylbromid, $(CH_3)_3CBr$, das ebenfalls eine Menge von brennbaren Gasen und daneben Nitroverbb. ergab, welche kein Halogen enthalten. Vf. stellt auf Grund dieser Beobachtungen folgende Regelmäßigkeiten auf: Gesättigte Halogenderivate reagieren leichter mit verd. HNO_3 als die ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Primäre und sekundäre Halogenverbb. liefern dabei Nitroprodd. oder Oxydationsprodd., welche in beiden Fällen Halogen enthalten. Tertiäre Halogenderivate (nichtaromatische) spalten sehr leicht bei dieser Rk. Halogenwasserstoff ab, indem sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefern, welche darauf nitriert werden können. Diese Resultate wurden angewandt bei der Untersuchung der Nitrierung von *HCl-Camphen*, Smp. 155°, das beim Einleiten von trockenem HCl in eine alkoh. Lsg. von Camphen erhalten wurde. Es wurde gefunden, daß sich bei der Nitrierung Camphen und daneben tertiäre, sekundäre und primäre Nitroverbb. gebildet haben, woraus folgen würde, daß das HCl-Camphen eine tertiäre Verb. ist. Ebenso wurde in dieser Beziehung das Menthylchlorid untersucht, das durch wiederholte Einw. von PCl_5 auf Menthol in P.Ä.-Lsg. erhalten wurde. Je nach den Maßregeln, welche gegen die Isomerisierung bei dieser Rk. getroffen wurden, wurden Nitroprodd. erhalten, die Halogen enthielten oder nicht. *Lw.*

Alkohole.

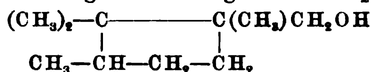
L. Bouveault und G. Blanc. Umwandlung gesättigter einbasischer Säuren in die entsprechenden primären Alkohole [3]).

L. Bouveault und G. Blanc. Darstellung primärer Alkohole mittels der entsprechenden Säuren [4]). — Über diese und die vorstehende

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 220—223. — [2]) Daselbst 34, 935. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 666—672. — [4]) Daselbst, S. 672—675.

Arbeit ist bereits früher nach anderer Quelle berichtet worden [1]). Nachzutragen ist: *Octylchlorid*, farblose Fl., $Sdp._{15}$ 78°, $D._4^0$ 0,892. *Methyloctyloxyd*, $Sdp._{20}$ 75°, $D._5^0$ 0,8014. In analoger Weise wurden Nonylalkohol und noch höhere Homologe erhalten. *A.*

L. Bouveault und G. Blanc. Darstellung gesättigter primärer Alkohole mittels der entsprechenden Säuren [2]). — Das früher beschriebene Verfahren zur Darst. von Alkoholen [3]) wurde auf 2- und 3fach substituierte Essigsäuren angewandt. *Methylhexylessigsäure*, $Sdp._{17}$ 136°, $D._4^0$ 0,9098; ihr Äthylester hat $Sdp._{13}$ 99°, $D._4^0$ 0,8759; die Reduktion des letzteren ergibt *Methylhexyläthylalkohol* (2-Methyloctanol-1), $Sdp._{16}$ 98° bis 99°, $D._4^0$ 0,8418. Hexahydrobenzoësäure ergibt *Hexahydrobenzylalkohol*, $Sdp._{11}$ 82°, $D._4^0$ 0,946; sein Phenylurethan bildet weiße Nadeln, Smp. 82°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer kaltem P. Ä. *Äthyldimethylessigester* (Sdp. 141 bis 142°, $D._4^0$ 0,883) ergibt *Äthyldimethyläthylalkohol* (2-2-Dimethylbutanol-1), Sdp. 135°, $D._4^0$ 0,844. Aus Äthylcampholat konnte mit einigen Schwierigkeiten *Campholalkohol*



erhalten werden; schöne weiße Nadeln, Smp. 60°, Sdp. 213°; sein Phenylurethan ist ll. in allen organischen Lösungsmitteln und schm. bei 45°. *A.*

L. Bouveault und G. Blanc. Darstellung primärer Alkohole mit Hilfe der entsprechenden Amide [4]). — Die Leichtigkeit, mit der Säuren in Esterform zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden [5]), legte den Versuch nahe, ob sich Säureamide in gleicher Weise verhalten würden. Während die Reduktion der Säureamide mit Na in Amylalkohol nach den Angaben von Guerbet nur Amine liefert, gelangten die Vff. bei der Einw. von Na auf die Amide der Capronsäure, Pelargonsäure und Phenylessigsäure in absolut. A. sehr leicht nach der Gleichung $RCONH_2 + 4\,Na + 4\,C_2H_5OH = RCH_2OH + 4\,NaOC_2H_5 + NH_3$ zu den entsprechenden Alkoholen, allerdings mit höchstens 25 bis 30 Proz. Ausbeute. Möglicherweise liegt die Schuld hierfür an einer durch das entstehende H_2O verursachten teilweisen Verseifung der Amide, worauf auch die Bildung erheblicher Mengen von Na-Salz der betreffenden Säure hindeutet. *n-Hexylalkohol*, $CH_3.(CH_2)_4.CH_2OH$, Sdp. 156°; Phenylurethan, Smp. 42°, sll. in A., Ä., P. Ä. *n-Nonylalkohol*, $CH_3.(CH_2)_7.CH_2OH$, Sdp. 215°; Phenylurethan, Smp. 59°, sll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, abgesehen von kaltem P. Ä. *Phenyläthylalkohol*, $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$, Sdp. 212 bis 215°; Phenylurethan, Smp. 80°. Mit Rücksicht auf die gleichzeitig erschienene Arbeit von Rudolf Scheuble [6]) über die Reduktion zweibasischer Säureamide zu Glycosen beschränken Vff. ihre Versuche auf einbasische Säureamide. *C.*

R. Scheuble und E. Loebl. Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden. I [7]) und II [8]). — Die Methode, Säureamide

[1]) Compt. rend. **136**, 1676—1678; JB. f. 1903, S. 750; Compt. rend. **137**, 60—62; JB. f. 1903, S. 750. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 748—750. — [3]) Siehe das vorstehende Referat. — [4]) Compt. rend. **138**, 148—150. — [5]) Siehe die vorstehenden Referate. — [6]) Monatsh. Chem. **24**, 618; JB. f. 1903, S. 764. — [7]) Wien. Akad. Ber. **113**, 3—15. — [8]) Daselbst, S. 599—623.

mittels Na zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren, erwies sich als allgemein anwendbar. Vff. erhielten so einige auf anderen Wegen nur schwer zugängliche Alkohole. Als Lösungsmittel der Säureamide empfiehlt sich in den Fällen, wo der entstehende A. oberhalb 170° siedet, der Amylalkohol, für niedriger siedende Alkohole Äthyl- und Octylalkohol. Die Reduktion findet beim Sdp. der Lsg. statt. Neben dem A. entsteht als einzig sicher nachgewiesenes Reduktionsprod. das dem A. entsprechende Amin. Ein Teil der angewandten Säureamide blieb stets unzersetzt. Sie wurden verseift und die zugrunde liegenden Säuren wiedergewonnen. Über Einzelheiten der Reduktion ist schon früher[1]) berichtet worden. Über Abänderungen derselben, sowie über die Darst. der einzelnen Säureamide finden sich detaillierte Angaben im Original. Folgende Tabelle enthält die wichtigsten Resultate der Arbeit:

Amide der	Ausbeute an Alkohol Proz.	Ausbeute an Amin Proz.	Lösungsmittel	Amide der	Ausbeute an Alkohol Proz.	Ausbeute an Amin Proz.	Lösungsmittel
Sebacinsäure	30	1	Amyl-A.	Azelaïnsäure	35	0	Amyl-A.
Korksäure	24	> 1	Amyl-A.	Önanthylsäure	30	6	Amyl-A.
Palmitinsäure	38	0	Amyl-A.	Methyläthylessigsäure	37	12	Äthyl-A.
Stearinsäure	38	0	Amyl-A.				
Laurinsäure I	25	1	Amyl-A.	Essigsäure	36	9	Amyl-A.
Laurinsäure II	12	—	Äthyl-A.	n-Valeriansäure I.	12	20	Octyl-A.
Trimethylessigsäure I	8	35	Octyl-A.	n-Valeriansäure II.	45	10	Äthyl-A.
Trimethylessigsäure II	15	15	Äthyl-A.				

Neu dargestellt wurden: *Enneamethylenglycol* (Nonan-1-9-diol). Sein Smp. 45,5 liegt tiefer als der seiner beiden Homologen mit 8 und 10 C-Atomen. $Sdp._{15}$ 177° (korr.). Sein *Diacetat*, $C_9H_{18}(C_2H_3O_2)_2$, $Sdp._9$ 161°. *Methyläthylacetamid*, weißer, kristallinischer Körper mit eigenartigem Geruch, z. ll. in W., schwerer in Ä., Smp. 112° (korr.), $Sdp._{745}$ 230° (korr.). *Sekundärbutylcarbinol*, Sdp. 126 bis 128°; das *Semicarbazon* seines *Brenztraubensäureesters*, Smp. 151,5°. Das *Semicarbazon* des *Brenztraubensäureäthylesters*, Smp. 202,5° (korr.). *Fu.*

Icilio Guareschi. Umwandlung der Amide in die entsprechenden primären Alkohole[2]). — Gegenüber der Veröffentlichung von Bouveault und Blanc über die Reduktion von Amiden zu primären Alkoholen[3]) weist Vf. darauf hin, daß bereits früher eine derartige Umwandlung durchgeführt bzw. versucht worden ist, wie aus des Vfs. eigenen Arbeiten[4]), sowie den Mitteilungen von Hutchinson[5]) und Marx[6]) hervorgeht. *C.*

[1]) R. Scheuble, Monatsh. Chem. **24**, 618; JB. f. 1903, S. 764. — [2]) Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **39**; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 883. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [4]) Gazz. chim. ital. 1874, S. 465; Ber. 7, 1462. — [5]) Ber. **23**, 933; **24**, 174; JB. f. 1890, S. 1762; f. 1891, S. 1813. — [6]) Ann. Chem. **263**, 249; JB. f. 1891, S. 1998.

V. Grignard. Neues Verfahren der Synthese tertiärer Alkohole mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen[1]). — Veranlaßt durch die Veröffentlichung von Bodroux[2]) über die Synthese von symmetrisch halogenisierten Verbb. des Benzophenons, macht Vf. Mitteilung von Versuchen, die in der Absicht unternommen waren, um, von dem Komplex RCO.OMgX ausgehend, durch Einw. eines weiteren Mol. RMgX zu dem Komplex $RR'C(OMgX)_2$ und von diesem durch Hydrolyse zu den Ketonen R.CO.R' zu gelangen. Vf. stellte in der Kälte die Verb. RCO_2MgX dar, fügte nach und nach oder auf einmal frisch bereitetes RMgX zu und beendigte die eintretende Rk. durch 24stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Zerlegen der Verb. mit Eis und H_2SO_4 gelang es ihm jedoch bisher in keinem Falle, greifbare Mengen des Ketons zu fassen, wohl aber stets in guter Ausbeute die tertiären Alkohole $R.C(OH).R'_2$, die nach den Gleichungen entstehen: I. $R.CO.OMgX + R'MgX = RR'C(OMgX)_2$, II. $RR'C(OMgX)_2 + R'MgX = RR'_2C(OMgX) + (MgX)_2O$. Sonach gelangt man zum gleichen Resultat wie bei der Verwendung von Säureestern als Ausgangsmaterial. *Diäthylisoamylcarbinol*, bewegliche Fl. von angenehmem, erfrischendem Geruch, $Sdp._{15}$ 83 bis 86°; $D._0 = 0,852$; $D._4^{10,4}$ 0,844; $n_D = 1,44092$. Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Gemenge von Acetaten ($Sdp._{14}$ 93 bis 94°) und einen noch nicht untersuchten Kohlenwasserstoff. *Isobutyldiisoamylcarbinol*, schwach bewegliche Fl. von schwachem Geruch, $Sdp._{15}$ 126 bis 129°, $D._0$ 0,8498; $D._4^{10,4}$ 0,8416; n_D 1,44864. *Phenyldiäthylcarbinol*, ziemlich bewegliche Fl. von etwas scharfem Geruch, bei — 17° noch nicht erstarrend, $Sdp._{11}$ 101 bis 102°; $D._0$ 1,0029; $D._4^{11}$ 0,9936; n_D 1,52672. Hiermit wurde gleichzeitig in ziemlich reichlicher Ausbeute erhalten *Äthyldiphenylcarbinol*, Smp. 92°, $Sdp._{14}$ 170 bis 172°, dessen Bildung noch aufzuklären ist. *C.*

M. J. Konowalow. Synthese von Alkoholen mit Hilfe von Magnesium-organischen Verbindungen (nach Grignard). II. Mitteilung[3]). — Vf. untersuchte die Entstehung einiger tertiärer und sek. Alkohole nach der Rk. von Grignard. Er stellte folgende Verbb. dar. *Dimethylbenzylcarbinol*, $(CH_3)_2(C_6H_5.CH_2)C.OH$, Sdp. 214 bis 216°, d_0^{15} 0,9823, n_D^{15} 1,5201. *Diäthylbenzylcarbinol*, aus Mg, Benzylchlorid und Diäthylketon, $C_6H_5CH_2.C(OH)(C_2H_5)_2$, Sdp. 245°. *Methyläthylbenzylcarbinol*, $C_6H_5CH_2.C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$, aus Mg, Benzylchlorid und Methyläthylketon, Sdp. 235 bis 238°, bei — 5° wird es nicht fest, d_0^0 0,9927, d_0^{20} 0,9754, n_D^{20} 1,51817. *Methyläthylisoamylcarbinol*, $C_5H_{11}.C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$, aus Äthylmethylketon und der Mg-Verb. des Isoamylbromids, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Br$. Diese Mg-Verb. bildet sich ziemlich langsam, Erwärmen oder noch besser J-Zusatz beschleunigen ihre Bildung bedeutend. Sdp. 174 bis 176°, d_0^{16} 0,8286, n_D^{16} 1,43256. Aus Önanthol, Äthylbromid und Mg wurde das *Äthylhexylcarbinol*, $C_6H_{13}.CH(OH)C_2H_5$, Sdp. 195°, d_0^{20} 0,825, d_0^0 0.839, erhalten. Daneben bildete sich noch bei dieser Rk. der normale primäre Heptylalkohol. Ebenso

---

[1]) Compt. rend. **138**, 152—154; Bull. soc. chim. [3] **31**, 751—757. — [2]) JB. f. 1903, S. 1446. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 228—232.

entstand bei den oben beschriebenen Synthesen mit Benzylchlorid Benzylalkohol (neben Dibenzyl) und bei der Verwendung des Isoamylbromids Isoamylalkohol. Die Bildung der Alkohole erklärt sich nach Bodroux[1]) durch die intermediäre Oxydation der Mg-Verb. nach folgenden Rkk.: I. R.Mg–Gd (Gd = Halogen) + O = R–O.Mg.Gd; II. R–O–MgGd + H_2O = ROH + $Mg<^{OH}_{Gd}$. *Lw.*

L. Bouveault. Reinigung und Charakterisierung der Alkohole[2]). — Vf. bespricht die bisher bekannt gewordenen Methoden der Trennung von Alkoholen mit naheliegendem Sdp. mittels 3-Nitrophtalsäure nach W. Marckwald[3]), mittels Phenylisocyanat nach A. W. Hofmann und mittels Diphenylcarbaminsäurechlorid nach H. und E. Erdmann und P. Huth[4]) und empfiehlt die Überführung der zu trennenden Alkohole in ihre Brenztraubensäureester, die sich mit Semicarbazid zu beständigen, kristallisierenden, wohl charakterisierten Verbb. der Formel NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).COOR umsetzen. Diese Semicarbazone sind unl. in W., wl. in P. Ä., mäßig l. in den anderen organischen Lösungsmitteln. Durch Erwärmen mit alkoh. KOH wird aus ihnen der betreffende A. regeneriert. Die Darst. der Brenztraubensäureester von primären und sekundären Alkoholen gelingt am einfachsten durch mehrstündiges Erhitzen mit der Säure auf 140 bis 150° und nachfolgender fraktionierter Dest., eventuell im Vakuum. Bei einigen ungesättigten Alkoholen verläuft die Rk. anormal, besonders wird Geraniol hierbei völlig zersetzt. Nach den bisherigen Versuchen werden tertiäre Alkohole durch die Brenztraubensäure unter Wasserabspaltung in Äthylenkohlenwasserstoffe umgewandelt, was eine Darstellungsmethode der letzteren bedeutet. Versuche hierüber sollen fortgesetzt werden. Das *Brenztraubensäureestersemicarbazon* des *Dimethyläthylalkohols* schm. bei 168°, dasjenige des *Caprylalkohols* (Octanol-2) schm. bei 118 bis 119°, dasjenige des *Benzylalkohols* bei 176°, des *Phenylpropylalkohols* bei 143°, des *Hexahydrobenzylalkohols* bei 182°, des *2, 6-Dimethyloctanols* bei 124°. *C.*

André Kling und Marcel Viard. Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole der Fettreihe[5]). — Vff. benutzen zu dieser Unterscheidung die ungleiche Widerstandsfähigkeit der drei Alkoholreihen gegenüber höherer Temperatur. Während die tertiären Alkohole schon beim Sdp. des Naphtalins zerlegt werden, zerfallen die sekundären erst beim Sdp. des Anthracens, wobei die primären noch unangegriffen bleiben. Wenn man daher die Dampfdichtebestimmung eines Alkohols nach V. Meyer erst bei der Temperatur des siedenden Naphtalins, dann bei derjenigen des siedenden Anthracens ausführt, so kann man, falls die beobachtete Dampfd. normal oder gleich der halben theoretisch berechneten ist, auf den primären, sekundären oder tertiären Charakter des untersuchten Alkohols schließen. Diese Methode läßt sich bei den primären Alkoholen bis zu C_7, bei den sekundären bis zu C_9 und bei den tertiären bis zu C_{12} anwenden. Oberhalb dieser Grenzen

[1]) Compt. rend. 136, 158; JB. f. 1903, S. 1231. — [2]) Compt. rend. 138, 984—985. — [3]) Ber. 34, 479, 485; 35, 1595, 1602. — [4]) J. pr. Chem. [2] 56, 1. 6, 27; JB. f. 1897, S. 2229. — [5]) Compt. rend. 138, 1172—1174; Bull. soc. chim. [3] 31, 783—787.

erfolgt nicht mehr genügende Verdampfung, oder aber es tritt unregelmäßige Zersetzung ein. Alkohole mit Phenylradikal entziehen sich der Methode. Die ungesättigte Natur des Allylalkohols beeinflußt seine Widerstandsfähigkeit nicht, da er sich analog den primären gesättigten Alkoholen verhält. Auch scheinen die Glycole in ihrem Verhalten sich derjenigen Klasse von Alkoholen anzureihen, deren Funktion die wenigst widerstandsfähige ist. Die Dampfd. des Glycols $CH_2OH . CH_2OH$ z. B. ist bei 300° gleich der normalen. *C.*

L. Crismer. I. Kritische Lösungstemperatur; Herstellung reiner anhydrischer Alkohole. II. Änderung der kritischen Lösungstemperatur in der homologen Reihe der normalen Alkohole [1]). — Werden nahezu wasserfreie Alkohole in etwa dem gleichen Vol. eines Kohlenwasserstoffs, wie Petroleum, durch Erhitzen gelöst, so gibt die kritische Lösungstemperatur („T C D") die Temperatur der Entmischung; für Äthylalkohol und ein Petroleum z. B. 14,8°; 0,1 Proz. W. erhöht diese um 1,8°, 1 Proz. W. um 15°. Äthylalkohol wird am besten durch CaO, kalt oder heiß, entwässert, mit Na ist das Ziel schwer zu erreichen. Für Methylalkohol wurde Gasolin verwendet, für Propylalkohol Paraffinöl. Die T C D der drei ersten Alkohole bilden eine arithmetische Reihe; für n-Butylalkohol ließ sich die Konstante aus Mangel an einem geeigneten Kohlenwasserstoff nicht ermitteln, sie würde sich zu — 63° (für Paraffinöl) berechnen. *Kw.*

Wl. Ipatiew. Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. (VIII. und IX. Mitteilung [2]). — Bei Temperaturen bis 600° und Drucken bis 600 atm. wirken Eisen und Tonerde verschieden als Katalysatoren für Fettalkohole. Zink wirkt neben Eisen nicht. In geschlossenen Gefäßen bildet der Druckzuwachs ein Maß der Zersetzungsgeschwindigkeit; die maximale Druckzuwachsbeschleunigung bildet mit der Zeit, in welcher der maximale Druck erreicht wird, für die Alkohole mit bestimmten Katalysatoren ein konst. Prod.; steigender Druck vermindert die katalytische Wirksamkeit innerhalb bestimmter Grenzen. Eisen und Äthylalkohol liefern bei hohen Drucken mehr Grenzkohlenwasserstoffe und weniger Aldehyd als bei kleinem Druck (Bestätigung der Englerschen Ansicht über die Erdölbildung). Zur mathematischen Behandlung der erhaltenen Tabellen und Kurven reicht das Versuchsmaterial noch nicht aus. *Kw.*

Frédéric de Mare in Brüssel. Verfahren zur Erhöhung der Explosionsfähigkeit von Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol als Treibmittel für Explosionsmotoren. [D. R.-P. Nr. 154 575] [3]). — Durch Zusatz von Nitrobenzol erhält der Alkohol explosive Eigenschaften, indem beim Erhitzen des an und für sich nicht explosiven Nitrobenzols auch in alkoholischer Lsg. eine Rk. zwischen dem O des NO_2 und den Kohlenwasserstoffen des Benzolmol. eintritt. Da sich die Lsgg. homogen halten, so können sie in der Industrie gefahrlos verwendet werden. *Oett.*

A. Bloch. Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige einwertige Alkohole [4]). — Die Bildung von *Phenylurethanen* aus Phenylisocyanat

[1]) Bull. de la Soc. chim. de Belgique **18**, 18—54; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1479—1481. — [2]) Ber. **37**, 2961—2985 und 2986—3005. — [3]) Patentbl. **25**, 1644. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 49—53, 71—76.

und einwertigen Alkoholen geht bei den höheren Gliedern nicht mehr so leicht vonstatten wie bei den niederen. Von *Myricylphenylurethan* (C_{30}) ist es sehr schwer, auch nur kleine Mengen zu erhalten; andererseits gibt das ungesättigte Cholesterin (C_{26} oder C_{27}) sehr leicht ein Phenylurethan. Alle erhaltenen Stoffe, mit Ausnahme des sek. Octylphenylurethans, sind kristallisiert. Alle geben beim Erhitzen mit NH_3 im zugeschmolzenen Rohr auf 180° fast quantitativ Ammoniumcarbonat, Anilin und den Ausgangsalkohol. Die höheren Glieder sind beständiger als die Äthylverb. In der Hitze zers. sie sich mehr oder weniger vollständig in Anilin oder Diphenylharnstoff und Zersetzungsprodd. Anilin gibt Diphenylharnstoff und den Ausgangsalkohol, konz. KOH gibt Anilin, CO_2 und den Ausgangsalkohol, Barytwasser und verd. KOH sind ohne Einw., während sie Äthylphenylurethan zers. Das Hexadecyl- und das Cholesterylphenylurethan haben besondere Eigenschaften: ersteres ist sehr beständig, letzteres gibt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr noch unbekannte Zersetzungsprodd. — Prim. normales *Octylphenylurethan*, $C_6H_5.NH.CO.O:C_8H_{17}$, Smp. 69°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., sehr wl. in P. Ä.. unl. in W.; Ausbeute 60 Proz. — Sek. *Octylphenylurethan*, $C_6H_5.NH.CO.O.(CH.CH_3)C_6H_{13}$, braune Fl. — *Undecylphenylurethan*, $C_6H_5.NH.CO.O.C_{11}H_{23}$, Smp. 55 bis 55,5°, l. in P. Ä. und Methylalkohol, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. Ausbeute 38 Proz. — *Hexadecylphenylurethan*, $C_6H_5.NH.CO.O.C_{16}H_{33}$, Smp. 73°, fast unl. in P. Ä. und kaltem A., l. in warmem A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2. · Ausbeute roh 90 Proz., rein 75 Proz. — *Myricylphenylurethan*, $C_6H_5.NH.CO.O.C_{30}H_{61}$, zers. sich bei der Bildungstemperatur, läßt sich nur durch Kunstgriffe in kleinen Mengen darstellen. Smp. 91,5°. Ausbeute weniger als 7 Proz. — *Cholesterylphenylurethan*, $C_6H_5.NH.CO.O.C_{26}H_{43}$, Smp. 168 bis 169°, ll. in der Kälte in Ä., Chlf., CS_2, Bzl.; wl. in der Kälte, mehr in der Wärme in A., Methylalkohol und P. Ä.; Ausbeute 70 Proz.; Mol.-Rotation in 2,07%iger Bzl.-Lsg. — 28,89° bei 19°. *A.*

J. W. Brühl. Über Alkoholate [1]). — Kristallalkoholfreie Alkoholate werden durch Eintropfen von Alkohol in Xylol mit staubförmig suspendiertem Na oder K erhalten, sie sind amorph und reaktionsfähiger als die alkoholhaltigen Verbb., Na-Amylat l. in Bzl. *Kw.*

Thomas Edward Thorpe und John Holmes. Die Bestimmung von Methylalkohol bei Gegenwart von Äthylalkohol [2]). — Auf das verschiedene Verhalten der beiden Alkohole gegen H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ läßt sich eine Bestimmungsmethode gründen. Während nämlich *Äthylalkohol* zum größten Teile zu Essigsäure oxydiert wird — bis auf eine sehr geringe Menge, welche in CO_2 übergeht und in einem bestimmten Verhältnis zu der angewandten Substanzmenge steht —, bildet *Methylalkohol* als Endprodd. CO_2 und W. Es wird nun so verfahren, daß der A. mit dem Oxydationsgemisch erst 18 Stunden hingestellt wird, dann nach Zufügung einer neuen Menge des Gemisches 10 Minuten gekocht wird. Die gebildete CO_2 wird durch Absorption gewogen, für den Äthylalkohol eine Korrektion angebracht. — Vff. führen dann aus, unter welchen Modifikationen diese Methode zur Analyse von denaturiertem Spiritus und von medizinischen Präparaten anwendbar ist. *Ba.*

---

[1]) Ber. 37, 2066—2068. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 1—6.

M. J. Stritar und H. Zeidler. Über die Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodidverfahren, insbesondere in den Produkten der Holzdestillation [1]). — Die als Jodidverfahren bekannte Methoxylbestimmung nach Zeisel mit Jodphosphor und HJ, D. 1,7, läßt sich auch im offenen Apparat vornehmen; Vergleichslösungen von bestimmtem Methanolgehalt werden durch Verseifen von Bernsteinsäuredimethylester erhalten; verdünnte Lsgg. mit 0,5 bis 1 Proz. lassen sich quantitativ destillieren. Von den Bestandteilen des rohen Holzgeistes beeinflussen nur Allylalkohol, Methylal und Methylacetat die Ergebnisse und verlangen Korrekturen nach gesonderter Bestimmung der Aufnahmefähigkeit für Brom und der Esterzahl; der Methylalkohol aus Methylal kann nicht ausgeschieden werden. Formaldehyd reagiert nur langsam, Guajakol läßt sich mit Tierkohle entfernen. Die Menge des Methyljodids wird durch Wägung von Ag J gefunden. *Kw.*

M. J. Stritar. Zur Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd [2]). — Von 5 ccm Formalin werden nach Zusatz von 100 ccm W. und NH_3 im Überschuß 50 ccm abdestilliert und zu 100 ccm aufgefüllt; in 5 ccm dieses Destillats wird der Methanolgehalt des Formalins nach dem Jodidverfahren von Zeisel, gleich dem entsprechenden Ag J-Gewicht × 54,57 gefunden. Handelsproben von Formalin enthielten rund 16 Proz. Methylalkohol. *Kw.*

R. Gnehm und F. Kaufler. Eine neue Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd [3]). — Bisher sind für diese Bestimmung zwei Differenzverfahren empfohlen, Messung des bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffs oder Dichtebestimmung des nach Zerlegung des Formaldehyds durch siedende NaOH in Ameisensäure und Methylalkohol erhaltenen Destillats. Vff. schlagen Bindung des Aldehyds durch sulfanilsaures Na und Alkoholbestimmung im Destillat vor. In 35 ccm siedendes W. werden 90 g kristallisiertes sulfanilsaures Na allmählich eingetragen und durch Kochen gelöst. Nach Zusatz von 20 ccm Formaldehydlsg. und 2- bis 3 stündigem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln (nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei 35 bis 40°) werden mit Glasperlenaufsatz und Sauer und Göckelschem Kühler 30 bis 35 ccm abdestilliert und auf 50 ccm gebracht. Aus genauer Dichtebestimmung bei 15° ergibt sich mit Hilfe der beigefügten Tafel der Methylalkoholgehalt auf etwa 0,5 Proz. genau. *Kw.*

Heinrich Bamberger. Die Bestimmung des Methylalkohols in Formaldehyd [4]). — Vf. fand nach der Vorschrift von Gnehm und Kaufler (s. voriges Referat) 3 bis 4 Proz. zu wenig Methylalkohol und konnte im Destillat aus 50 ccm Formaldehydlösung nach der Behandlung mit sulfanilsaurem Na noch etwa 0,5 bis 0,6 g Formaldehyd titrieren; er schließt auf eine geringe Zersetzlichkeit des Kondensationsprod. und schlägt die Bindung des Aldehyds an Natriumbisulfitlsg. vor. Dies, auch billigere Verfahren gab ihm 3 bis 4 Proz. höhere Ergebnisse. 50 ccm Formaldehydlsg. werden mit 140 ccm 5 fach normaler $NaHSO_3$-Lsg. 4 bis 5 Stunden verschlossen stehen gelassen, dann mit NaOH und Tüpfeln auf Brillantgelbpapier oder Phenolphtaleïnpapier neutralisiert und zu

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 387—400. — [2]) Daselbst, S. 401—403. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 673—676. — [4]) Daselbst, S. 1246—1248.

$^2/_5$ abdestilliert, das Destillat wird zu 100 ccm aufgefüllt und ergibt nach der Dichtebestimmung den Methylalkoholgehalt. *Kw.*

E. Varenne und L. Godefroy. Über die Hydrate des Methylalkohols und des Acetons[1]). — Unter Benutzung des von E. Varenne zur Bestimmung der Hydrate des Äthylalkohols konstruierten Chronostilliskops[2]) stellten Vff. 6 Hydrate des *Methylalkohols* fest, deren wichtigstes fast genau der Zus. $CH_3OH + 3H_2O$ entspricht. Die übrigen sind $CH_3.OH + 1H_2O$, $+ 2H_2O$, $+ 5H_2O$, $+ 8H_2O$, $+ 20H_2O$. Für das *Aceton* fanden sie 3 Hydrate $CH_3.CO.CH_3 + 3H_2O$, $+ 4H_2O$, $+ 8H_2O$ und wahrscheinlich auch noch $+ 34H_2O$. Gemische von Methyl- und Äthylalkohol scheinen keine Verbb. zu geben. *C.*

René Duchemin und Jacque Dourlen. Über die Oxydation von Methyl- und Äthylalkohol bei ihren Siedepunkten[3]). — Vff. untersuchen die Einw. von Cu, Messing, Zn und Sn auf die siedenden Alkohole und titrieren die in der Lsg. entstandene Ameisen- bzw. Essigsäure, deren Menge mit der Dauer der Einw. der Metalle wächst. Besonders bei Cu und Messing, die während des Versuchs oxydiert werden, war die gefundene Säure beträchtlich. *Fu.*

Laurent Naudin. Eine Legende. Neuer Beitrag zur Geschichte der Synthese des Alkohols[4]). — Vf. polemisiert äußerst scharf gegen Marcelin Berthelot und beweist, daß nicht dieser, sondern Faraday und Hennell die Synthese des A. aus Äthylen mittels Schwefelsäure entdeckt haben. Die einschlägigen Arbeiten von Hennell und Berthelot sind in extenso wiedergegeben. *A.*

La Société S. Jay u. Co. in Paris. Verfahren zur Darstellung von Alkohol aus Acetylen. [D. R.-P. Nr. 149893][5]). — Man behandelt ein Gemisch von Acetylen (1 Vol.) mit H (4 Vol.) unter starker Abkühlung mit Ozon. *Oett.*

Ernst von Meyer. Zur Frage der Gewinnung von Alkohol aus Fäkalien[6]). — Vf. hat das Verfahren von J. G. Dornig in dessen Versuchsanstalt geprüft und hat dabei aus 1 kg Fäces 87,4 g Alkohol erhalten. Dagegen erhielt er bei Versuchen, die er selbst und auf seine Veranlassung Lottermoser in anderen Laboratorien unternahmen, nur ganz minimale Ausbeuten an Alkohol. *Fu.*

O. Mohr. Fäkalspiritus[7]). — Die Behauptung von Dornig und Prätorius, daß sich bei der Dest. von Fäkalien 7 bis 8 Proz. A. gewinnen lassen, ist falsch; aus 1 kg Fäces sind im Institut für Gärungsgewerbe in Berlin nur etwa 3,8 ccm A. erhalten worden. *Kw.*

Emm. Pozzi-Escot. Zur Bestimmung des Alkohols nach Nicloux in sehr verdünnten Lösungen[8]). — Ablehnende Kritik des Verfahrens. *Kw.*

Maurice Nicloux. Bestimmung des Alkohols nach der Nicloux-schen Methode in sehr verdünnten Lösungen[9]). — Vf. weist darauf hin,

---

[1]) Compt. rend. **138**, 990—992. — [2]) Daselbst **137**, 993; **138**, 79; JB. f. 1903, S. 752. — [3]) Compt. rend. **139**, 679—681. — [4]) Monit. scientif. **18**, I, 5—32. — [5]) Patentbl. **25**, 651. — [6]) Chemikerzeit. **28**, 11—12. — [7]) Zeitschr. f. Spiritusind. **27**, 28—29; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 636. — [8]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 126—129; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1456. — [9]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 214—218; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 479.

daß in seiner Originalabhandlung alle die von Pozzi-Escot[1]) gegen Vfs. Methode bezüglich Genauigkeit und Zuverlässigkeit vorgebrachten Einwände ausführlich bereits besprochen sind, und macht auf genaue Einhaltung der dort gegebenen Versuchsbedingungen, namentlich des relativen Verhältnisses von H_2SO_4 und A. aufmerksam. *C.*

Emm. Pozzi-Escot. Bestimmung des Alkohols in sehr verdünnten Lösungen[2]). — Daß Nicloux[3]) in seinen früheren Veröffentlichungen den Einfluß der Nebenbestandteile des A. genügend berücksichtigt habe, wird vom Vf. bestritten. *C.*

Edward W. Morley. Alkoholometrische Tabellen für jedes ganze Gewichtsprozent und für jeden Grad des Wasserstoffthermometers von 15 bis 22°[4]). — Da für wissenschaftliche Laboratorien die sonst übliche Normaltemperatur zu niedrig ist, veröffentlicht Vf. eine Tabelle der wirklichen DD. von *Alkohol*, red. auf den luftleeren Raum, für die ganzen Gew.-Prozz. von 0 bis 100 und für jeden Grad des hundertteiligen Wasserstoffthermometers zwischen 15 und 22°, denen die Bestimmungen von Mendelejeff zugrunde liegen. *C.*

Frank Southerden. Die Umwandlung von Isopropylalkohol in Isopropyläther durch Schwefelsäure[5]). — Werden 100 ccm *Isopropylalkohol* mit geringen Mengen H_2SO_4 (3 ccm) 6 bis 12 Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt, so bildet sich neben Propylen der *Isopropyläther*. Die Ausbeute ist sehr gering. Der Sdp. des so erhaltenen Ä., der stark pfefferminzähnlich riecht, wurde zu 70 bis 70,5°, die Dampfd. zu 51,3 bis 51,4° gefunden. Br in CCl_4 wird durch den Ä. nicht entfärbt. *Smdt.*

Louis Henry. Über den Trichlorisopropylalkohol $CCl_3.CH(OH).CH_3$[6]). — Vf. und sein Schüler Vitoria erhielten durch Einw. von Magnesiummethyljodid auf wasserfreies Chloral in äther. Lsg. den *Trichlorisopropylalkohol*, schöne Kristalle vom Smp. 50 bis 51°, $Sdp._{773}$ 161,8°. Die Smpp. und Sdpp. der dreifach gechlorten AA. mit C_2, C_3 und C_4 zeigen folgende Regelmäßigkeiten: $CCl_3.CH_2OH$, Smp. 17°, Sdp. 151°; $CCl_3.CH(OH).CH_3$, Smp. 50°, Sdp. 161°; $CCl_3.C(OH).(CH_3)_2$, Smp. 96°, Sdp. 167°. Die Versuche werden fortgesetzt und auf die Methylderivate des Dichloräthylalkohols, $CCl_2H.CH_2OH$, ausgedehnt. *C.*

Édouard Vitoria. Über das 1, 1, 1-Trichlorisopropanol[7]). — Vf. gewinnt das *Trichlorisopropanol* durch Einw. von wasserfreiem Chloral auf Methylmagnesiumjodid oder -bromid in wasserfreiem Ä., Behandlung des Reaktionsprod. mit angesäuertem W. und Reinigung durch Dest. Ausbeute etwa 40 Proz. Monokline Kristalle von der Zus. $CH_3.CH(OH).CCl_3$, ausgesprochenem Camphergeruch und normalem Mol.-Gew. (Dampd. nach V. Meyer und Gefrierp. in Benzollsg.) Smp. 50°, $Sdp._{774}$ 161,8°. Dampfdruck bei 19° 3 mm, bei 56° 18 mm, bei 100° 115 mm. Wl. in W., unter dem es eine ölige Schicht bildet, ebenso in wäss. NH_3, unter dem es allmählich kristallisiert; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — Mit Acetylchlorid bildet es *Trichlorisopropylacetat*, farblose Fl., $D._{13}^{13}$ 1,353; $Sdp._{766}$ 180 bis 181°; Dampfd. nach V. Meyer

[1]) Vgl. das vorangehende Ref. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 259; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 733. — [3]) Vgl. das vorangehende Ref. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1185—1193. — [5]) Chem. News **89**, 260—261. — [6]) Compt. rend. **138**, 205—206. — [7]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 1087—1123.

normal, ebenso Gefrierp. in Benzollsg.; mol. Refraktion 41,62. In einer Kältemischung erstarrend, Smp. + 8°; unl. in W., l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *Trichlorisopropylnitrat*, aus dem A. durch Salpeter-Schwefelsäure dargestellt, ist eine farblose oder schwach gelbliche Fl.; $D._{13}^{13}$ 1,499; Gefrierpunktsbestimmung in Benzollsg. ergibt normales Mol.-Gew.; mol. Refraktion 39,44. — Der Benzoësäureester ließ sich ebensowenig darstellen als das Chlorhydrin und das Bromhydrin. — Durch Einw. von P_2O_5 erhielt Vf. das *Trichlorisopropylen*, $CCl_3-CH=CH_2$, farblose Fl. von starkem Aldehydgeruch, $D._{13}^{13}$ 1,359; erstarrt leicht kristallinisch in einer Kältemischung (CO_2 + Ä.), Smp. — 30°; $Sdp._{757}$ 114 bis 115°, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig; Dampfd. nach V. Meyer normal; mol. Refraktion 30,14. Addiert in der Kälte Chlor zu *Pentachlorpropan*, $CCl_3 . CHCl . CH_2Cl$, farblose Nadeln, Smp. 179 bis 180°, ebenso Brom zu *Trichlordibrompropan*, $CCl_3 . CHBr . CH_2Br$, Smp. 210°. — Oxydationsmitteln setzt das Trichlorisopropanol starken Widerstand entgegen; das entsprechende Aceton konnte nicht erhalten werden. Durch den Eintritt der 3 Cl-Atome ist der Alkoholcharakter abgeschwächt und die Reaktionsfähigkeit des H in der CH(OH)-Gruppe vermindert worden. — *Anhang.* Zur Vervollständigung der Reihe der Derivate ging Vf. statt von Chloral von Tetrachloräthern aus: $CCl_3 . CH(Cl) . OCH_3$, und homologen Verbb. Die Reaktionsprodd. mit Methylmagnesiumjodid enthielten jedoch ein HCl weniger, als erwartet, und sind als Oxyalkylderivate des Dichlorpropylens $CCl_2=CH-CH_3$ anzusehen. *Dichlormethoxylpropylen*, $CCl_2=C(OCH_3)-CH_3$, Smp. — 71 bis 72°, $Sdp._{750}$ 126 bis 127°; unl. in W., l. in A. und Ä., $D._{20}^{20}$ 1,239; Dampfd. 4,33 (gegen 4,87 ber.); mol. Refraktion 31,67; addiert energisch Brom. — *Dichloroxäthylpropylen*, $CCl_2=C(OC_2H_5)-CH_3$, Smp. — 80 bis — 85°, $Sdp._{763}$ 144 bis 146°, $D._{20}^{20}$ 1,179; Dampfd. nach V. Meyer in Anilindampf 4,71 (gegen 5,35 ber.); mol. Refraktion 36,18; energisches Additionsvermögen. — *Dichloroxypropylpropylen*, $CCl_2=C(OCH_2CH_2CH_3)-CH_3$, Smp. — 90°, $Sdp._{764}$ 163 bis 164°, $D._{20}^{20}$ 1,134; Dampfd. nach V. Meyer in Anilindampf 5,35 (gegen 5,83 ber.); mol. Refraktion 40,75; lebhaftes Additionsvermögen gegenüber Brom. — Eine Schlußbemerkung betrifft Prioritätsfragen. Der Trichlorisopropylalkohol, dessen Darst. inzwischen den Elberfelder Farbenfabriken patentiert wurde, wird von dort unter dem Namen *Isopral* als Schlafmittel in den Handel gebracht. *A.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Trichlorisopropylalkohol. [D. R.-P. Nr. 151545][1]). — Durch Einw. von Magnesiumhalogenmethyldoppelverbb. auf Chloral und Zers. der gebildeten Halogen-Mg-Verbb. des Trichlorisopropylalkohols $\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}>CH . O . Mg . Hal.$ durch W. oder verd. Säuren erhält man den durch seine hypnotischen Eigenschaften wichtigen *Trichlorisopropylalkohol*. *Oett.*

René Locquin. Über synthetischen Isoamylalkohol und käuflichen Amylalkohol[2]). — Da der käufliche Amylalkohol eine variable

[1]) Patentbl. 25, 965. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 599—601.

Mischung von eigentlichem *Isoamylalkohol* und Methyl-2-Butanol-1 ist, sind die daraus gewonnenen Präparate nicht einheitlich und unter sich nicht immer identisch. Vf. stellte nach der Methode von Grignard[1]) aus Isobutylchlorid, Mg und Trioxymethylen synthetischen Isoamylalkohol her. Ausbeute 50 Proz. Sdp.$_{765}$ 129,5 bis 130,5° (korr. 131°): $D._4^0$ = 0,823. Das entsprechende *Isoamyljodid* zeigte den Sdp.$_{765}$ 145 bis 146° (korr. 147°), während gewöhnliches Amyljodid bei 144 bis 150° sd. — *Isoamylphenylurethan*, $C_6H_5.NH.CO.O.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Smp. 54°, nach Umkristallisation aus P.Ä. mit Ä. 57 bis 58°, während das aus gewöhnlichem Amylalkohol dargestellte Phenylurethan roh bei 40° schm. *A.*

O. Emmerling. Über den Ursprung der Fuselöle[2]). — Reine Hefengärung liefert wenig oder kein *Fuselöl*, dessen Hauptquelle anaërobe Bakteriengärung ist, besonders von nicht hydrolysierter Stärke oder von Saccharose; neben höheren Alkoholen treten stets H und CO_2, auch Buttersäure auf; auch Pentosen und Pentosane scheinen Fuselöle zu geben. Alte, sog. selbstverdaute Hefe liefert nicht mehr Fuselöl als lebenskräftige. Es scheinen stets Propyl-, Butyl- und Amylalkohole nebeneinander zu entstehen. *Kw.*

Th. Rudokow und A. Alexandrow. Über die Zusammensetzung des Fuselöles, welches aus Eicheln bei der alkoholischen Gärung erhalten wird[3]). — Die Arbeit, deren Resultate durch eine Reihe von Tabellen erläutert werden, wurde mit dem *Fuselöl* von der Brennerei von Schtscherbakow in Mamadysch (Gouv. Kasan) ausgeführt. Nach seiner qualitativen Zus. ist das Öl dem Fuselöl, welches aus Kartoffeln, Roggen oder Mais erhalten wird, ähnlich, wenn auch die quantitative Zus. durchaus nicht dieselbe ist. Das Fuselöl aus Eicheln besteht aus ungefähr 2,7 Proz. n-Propyl-, 9,8 Proz. Isobutyl- und 87,4 Proz. Gärungsamylalkohol, welcher ungefähr $^1/_4$ Gew.-Tl. an aktivem Amylalkohol enthält. Daneben sind noch sehr wenig n-Hexylalkohol, Acetaldehyd, zusammengesetzte Ester und Furfurol vorhanden. *Lw.*

A. Bau. Über die Entstehung der im Fuselöl vorhandenen höheren Fettsäuren und Alhohole[4]). — Nach des Vfs. Hypothese wird die Kohlenstoffkette der weit verbreiteten Caprin- (C_{10}) oder Palmitin- (C_{16}), Stearin-(C_{18}) und Ölsäure (C_{18}) durch Enzyme in Verbb. mit 5 C-Atomen gespalten, die in statu nascendi zu Amylalkohol red. werden. Ebenfalls durch Red. der betreffenden Fettsäuren entstehen Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Heptylalkohol. *C.*

W. Marckwald. Über einige Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl. [IV. Abhandlung über Amylalkohole][5]). — Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles gelingt nach le Bel nicht vollständig, dagegen durch Kristallisation der Nitrophtalestersäuren oder der Baryumamylsulfate; Trennung der Amylurethane bleibt unvollständig. *Ba-Amylsulfate* bilden Mischkristalle, von der optisch aktiven Verb., $[\alpha]_D + 2{,}52^0$, lösen sich in 100 Tln. W. bei 20,5° 28,2 Tle., von Ba-Isoamylsulfat 12,8 Tle. $Ba(C_6H_{11}SO_4)_2 + 2H_2O$; *aktive Valeriansäure*, $[\alpha]_D + 8{,}75^0$;

[1]) Compt. rend. 134, 107 (1902). — [2]) Ber. 37, 3535—3538. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 207—219. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. 27, 317—318; Ref. Chem. Centr. 75, II, 640. — [5]) Ber. 37, 1038—1052.

d-Amyljodid aus A. und HJ, D_4^{20} 1,524, $[\alpha]_D^{20}$ + 5,64°. Tabelle der Farbenzerstreuung; *d-Amylbromid*, Sdp. 118 bis 120°, D_4^{20} 1,221, $[\alpha]_D^{20}$ + 3,68°. *d-Methyläthylpropylmethan* aus d-Amyljodid, Äthyljodid und Na, Sdp. 90 bis 92°, D_4^{20} 0,6865, $[\alpha]_D^{20}$ + 9,5°. *d-Amylamin* aus *d-Amylphtalimid* (Sdp. 303°, Smp. 23°, D_4^{25} 1,0930, $[\alpha]_D^{25}$ + 7,53°), Sdp. 95,5 bis 96°, D_4^{25} 0,7505, $[\alpha]_D^{25}$ — 5,86°, bildet inaktives HCl-Salz, Smp. 176°, welches wieder aktive Base liefert. *d-Amylphtalaminsäure*, Smp. 123°, aus Bzl. Blättchen. *Isoamylphtalimid*, Smp. 12,5°. Die Phenylcarbaminsäureamylester bilden Mischkristalle, die d-Verb. hat in Chlf. $[\alpha]_D$ + 6,4 bis + 6,6°. Smp. 30,3°, die iso-Verb. Smp. 55°, die Smpp. von Gemischen beider ordnen sich stetig zu einer Hyperbel. Ältere Angaben über das Drehungsvermögen zugehöriger Verbb. bedürfen der Nachprüfung durch Versuche. *Kw.*

W. Marckwald. Berichtigung[1]). — Vf. berichtigt einen von ihm in einer früheren Veröffentlichung[2]) gebrauchten ungenauen Ausdruck. *O. H.*

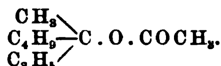
M. Denigès. Bildung von Dimethylisopropylcarbinol bei der Hydrierung des Acetons[3]). — Es gelang dem Vf., bei der Hydrierung des Acetons neben dem Isopropylalkohol und Pinakon den monotertiären Alkohol C_6, das *Dimethylisopropylcarbinol*, zu fassen, das nach der Gleichung entsteht: $2 CH_3 . CO . CH_3 + 4 H = (CH_3)_2 CH . C(OH) . (CH_3)_2 + H_2O$. Zu dem Zweck überschichtet Vf. eine Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 200 g H_2O mit 35 bis 40 ccm Aceton, kühlt außen mit W. von 0° und trägt unter öfterem Umschütteln nicht über 1 g schwere Na-Stückchen ein. Nachdem 8 bis 9 g Na eingetragen sind, wird die überstehende Schicht abgegossen, mit dem 5- bis 6fachen Vol. W. versetzt, ausgeäthert und die äth. Lsg. auf dem Wasserbade bis zu 1 ccm eingedampft. Die Rückstände mehrerer derartiger Operationen werden vereinigt und fraktioniert destilliert. Die Ausbeute an Dimethylisopropylcarbinol, das als solches durch Vergleich mit synthetisch aus Aceton und Magnesiumisopropylbromid oder aus Zinkmethyl und Isobutyrylchlorid erhaltenem identifiziert wurde, ist gering. Besonders charakteristisch erwies sich das Verhalten des Dimethylisopropylcarbinols gegenüber den Mercurisulfat- und Mercurinitratmischungen, die spez. Reagenzien auf tertiäre Alkohole sind. Der aus dem Dimethylisopropylcarbinol durch Wasserentziehung entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoff gibt mit dem Sulfatreagens (5 g HgO, 20 ccm H_2SO_4, 100 ccm H_2O) einen orangefarbenen Niederschlag der Formel $C_6H_{12}(SO_4Hg_2O)_3$ und mit dem Nitratreagens (5 g HgO, 10 ccm HNO_3 [D. 1,39], 125 ccm H_2O) eine rötliche, durch Erhitzen oder Schlag nach dem Trocknen explosible Fällung. Mit Hilfe dieser Reagenzien ließen sich auch schon im Rückstande einer einzigen Operation tertiäre Hydroxylgruppen nachweisen. Die Versuche mit anderen Fettketonen erlaubten den Schluß, daß die Bildung eines monotertiären A. bei ihrer Hydrierung eine allgemeine Rk., wenn auch mit sehr geringen Ausbeuten, ist. *C.*

Dimitri Marko. Über das Allylmethylisobutylcarbinol[4]). — Von den 4 theoretisch möglichen Methylbutylcarbinolen fehlte noch bisher

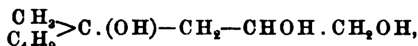
---

[1]) Ber. 37, 2540. — [2]) Vgl. das vorangehende Ref.; Ber. 37, 1047. — [3]) Compt. rend. 138, 1607—1609. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 544—549.

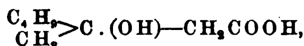
dasjenige, welches die Isobutylgruppe enthielt. Vf. stellte diese Verb. dar aus Allyljodid, Methylisobutylketon und Zn. Das *Allylmethylisobutylcarbinol*, Sdp. 173,7°, d_0^{20} 0,83545, d_{20}^{20} 0,83652, farblose Fl. von schwach terpentinartigem Geruch, unl. in W., ll. in A. und Ä., kristallisiert bei — 25° noch nicht. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 100° entsteht der Essigester,



Bei der Oxydation des Carbinols mit einer 3%ig. wäss. $KMnO_4$-Lsg. wurde sein Glycerin, die Dihydroxylverb. des Carbinols,



erhalten, eine nicht kristallisierende sirupartige Substanz, l. in W., A. und Ä., die sich mit Hilfe von Acetanhydrid in einen dreiwertigen Ester, $C_9H_{17}(OCOCH_3)_3$, überführen läßt. Außer dem Glycerin entsteht bei der Oxydation des Carbinols noch die *β-Methylisobutyläthylenmilchsäure*,



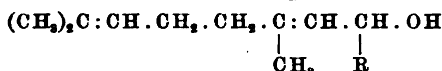
ein nicht kristallisierender Sirup, l. in W., A. und Ä. Von ihr wurden die *Ca*-, *Ag*- und *Zn*-Salze dargestellt und analysiert. *Lw.*

L. Bouveault und Gourmand. Totalsynthese des Rhodinols, des charakteristischen Alkohols des Rosenöles [1]). — Zur Stütze der Konstitutionsformel des *Rhodinols*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2(OH)$, haben die Vff. die von Bouveault und Blanc [2]) ausgearbeitete Methode der Gewinnung von primären Alkoholen aus Estern durch Reduktion mit Na in absolutem A., wobei in ungesättigten Säuren mit einer Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung gleichzeitig diese Doppelbindung aufgehoben wird, auf den Geraniumsäureäthylester anzuwenden versucht. Da dessen Totalsynthese bereits von Barbier und Bouveault [3]) bewirkt worden war, so bedeutete seine Überführung in Rhodinol zugleich eine Totalsynthese des letzteren. Auf dem angedeuteten Wege erhielten Vff. indessen ein Gemisch von Rhodinol mit einem nicht von ihm zu trennenden Alkohol, $C_{10}H_{18}O$. Sie verwandelten daher synthetische Geraniumsäure durch Reduktion mit Na in Amylalkohol in *Rhodinsäure*, $Sdp._{10}$ 146°, führten diese durch sechsstündiges Erhitzen mit Bromäthyl und Na-Äthylat im Autoklaven auf 110° in den *Rhodinsäureäthylester*, fruchtartig riechende Fl., $Sdp._{10}$ 115°, über und red. letzteren mit Na in absolutem A. zu einem optisch inaktiven A., $C_{10}H_{20}O$, von starkem Rosengeruch, der mit Ausnahme des optischen Drehungsvermögens alle Eigenschaften des aus Rosen- und Pelargoniumöl isolierten *Rhodinols* besaß. Der zur weiteren Charakterisierung dargestellte Brenztraubensäureester des synthetischen Rhodinols, Fl., $Sdp._{10}$ 143°, gab ein Semicarbazon, Kristalle aus Methylalkohol, Smp. 112°, in Ä. wl., das sich identisch erwies mit aus natürlichem Rhodinol gewonnenem Semicarbazon. *C.*

[1]) Compt. rend. 138, 1699—1701. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 849 f. — [3]) Compt. rend. 122, 393, 1422; JB. f. 1896, S. 1504.

Heine u. Co. in Leipzig. Verfahren zur Gewinnung eines Terpenalkohols, $C_{10}H_{18}O$, aus Petitgrainöl. [D. R.-P. Nr. 150495][1]). — Im Petitgrainöl ist *Nerol*, $C_{10}H_{18}O$, enthalten. Es kann aus dem Öle durch Überführung in den sauren Phtalsäureester und Reinigen des letzteren mit verdünnter Sodalösung und Äther usw. abgeschieden werden. Das gewonnene Nerol ist stets geraniolhaltig, kann aber so schon den verschiedensten Zwecken zugeführt werden. Mit Chlorcalcium kann es vom Geraniol befreit werden, da es mit diesem Salz keine feste Verb. liefert. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α-substituierten Geraniolen. [D. R.-P. Nr. 153120][2]). — Die Carbinole vom Typus



zeichnen sich durch einen angenehmen, rosenähnlichen Geruch aus. So zeigt das *α-Äthylgeraniol*, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH(C_2H_5).OH$, ein farbloses Öl vom Sdp. 120° bei 14 mm Druck, einen reinen Rosengeruch, der den des Geraniols erheblich übertrifft. Man erhält diese Verbb. durch Einw. der Magnesium-Halogenalkyle oder ihrer Doppelverbb. auf Citral und Zersetzung der entstehenden Prodd. mit W. oder verd. Säuren. Starke Säuren liefern Kohlenwasserstoffe. *Sd.*

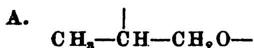
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α-substituierten Geraniolen. [D. R.-P. Nr. 154656][3]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 153120[4]) können an Stelle der verd. Säuren auch konz. schwache Säuren, wie Weinsäure, Essigsäure, Citronensäure usw., verwendet werden. *Oett.*

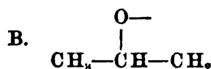
J. U. Nef. Dissoziationsvorgänge in der Glycol-Glycerinreihe[5]). — I. *Die Dissoziation der Glycole und des Glycerins.* Nach Ansicht des Vfs. dissoziieren die Alkohole bei höheren Temperaturen in W. und Alkylidene, die dann entweder das W. zersetzen und Alkylidenoxyd geben (I) oder sich polymerisieren bzw. in ein Olefin übergehen (II):





Bei den 1,2-Glycolen und beim Glycerin kommt nur Rk. II in Betracht, und zwar bilden sich leicht bei nicht allzu hohen Temperaturen Alkylenoxyde und Glycide. Diesen Körpern schreibt Vf. eine geringe Anzahl aktiver Moleküle zu (z. B. dem Propylenoxyd A und B), die die Zers. dieser Verbb.:





in Aldehyd bzw. Ketone erklären. Bei höheren Temperaturen (500°) gehen Glycole und Glycerin direkt in Aldehyde über. Äthylenoxyd gibt beim Erhitzen auf 400 bis 420° Acetaldehyd, während Äthylenglycol erst bei 500° in analoger Weise sich umlagert. Propylenoxyd liefert beim Erhitzen auf 500° ein Gemisch von Propionaldehyd und

---

[1]) Patentbl. 25, 1124. — [2]) Daselbst, S. 1236. — [3]) Daselbst, S. 1647. — [4]) Vgl. voranstehendes Patent. — [5]) Ann. Chem. 335, 191—245, 247—333.

Aceton; Propylenglycol gibt unter ähnlichen Bedingungen nur den ersteren Körper. Dargestellt wurden α- und β-*Propylaldehydsemicarbazon*, $C_4H_9N_3O$. Die α-Verb. ist sll. in W. und Bzl., Smp. 88 bis 90°, die β-Verb. ist in Bzl. wl., Smp. 154°. Aus Propylenoxyd und HCl erhält man bei — 15° nur Chlorisopropylalkohol. Trimethylenglycol gibt bei 450 bis 480° ein Gemisch von Acroleïn, Propylaldehyd, Allylalkohol und n-Propylalkohol. Glycerin dissoziiert bei 450° in Acroleïn und Acetol, das sich teilweise weiter in Form- und Acetaldehyd zersetzt. Acroleïn wurde identifiziert durch das *Pyrazolin-n-carbonamid*, $C_4H_7ON_3$, Nadeln, wl. in heißem Bzl., Smp. 171°, Acetol durch das *Acetolsemicarbazon*, $C_4H_9O_2N_3$, Nadeln, swl. in W., beinahe unl. in organischen Lösungsmitteln. Form- und Acetaldehyd verbinden sich mit unzers. Glycerin, und es entstehen *Glycerinmonoformal* und *Acetaldehydglycerin*, deren Sdpp. und DD. neu bestimmt werden. Die erste Verb. $Sdp._{18}$ 90 bis 91°; $D.^{-22}$ 1,205, die zweite $Sdp._{18}$ 85 bis 87°, $D.^{23}$ 1,118. — α-*Acroleïnglycerin*, $C_6H_{10}O_3$, wurde erhalten durch Erhitzen der beiden Komponenten auf 100°, ein Öl, $Sdp._{17}$ 102 bis 116°. Acroleïn geht beim Erhitzen mit W. in *Hydracrylaldehyd*, $CH_2(OH).CH_2.CH:O$, über, farbloses Öl, $Sdp._{18}$ 90°, sll. in W., wl. in Ä., gibt in verd. alkalischer Lsg. schon in der Kälte Crotonaldehyd; sein Semicarbazon, $C_4H_9O_2N_3$, Smp. 114°, sll. in kaltem W. und heißem A., unl. in Bzl. Zur Trennung von Acroleïn und Crotonaldehyd wird das *3-Methylpyrazolin-n-carbonamid*, $C_5H_9ON_3$, vorgeschlagen, Nadeln, Smp. 198°, unl. in kaltem W. Der Glycerinäther $C_6H_{20}O_2$ ist mit β-Acroleïnglycerin identisch. Das Entstehen von Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure erklärt Vf. durch die Annahme der Zwischenprodukte Diformin und Propargylalkohol. Glycid, aus alkoh. Kali und α-Chlorhydrin dargestellt, liefert bei 450° im Einklange mit der vom Vf. aufgestellten Theorie Acetol. *Epijodhydrin* wird in alkoh. Lsg. aus Epichlorhydrin und KJ erhalten, farbl. Öl, $Sd._{24}$ 62°, $D.^{24}$ 1,982, gibt mit $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. *Glycidnitrat*, ein Öl, $Sdp._{15}$ 62 bis 64°, $D.^{21,3}$ 1,324, unl. in W., beim Erhitzen verpuffend. Aus Epijodhydrin, Ag_2O, in äth. Lsg. entsteht beim Erwärmen *Diglycidäther*, $(CH_2OCH_2-CH_2)_2O$, farbloses Öl, $Sdp._{22}$ 103°, $D.^{23}$ 1,119°, ll. in W., geht beim Erhitzen mit W. auf 100° glatt in *bis-Dioxypropyloxyd*, $(CH_2OH.CHOH.CH_2)_2O$, über. $Sdp._{27}$ 261 bis 262°. Die Dissoziation von Glycidäthyläther bei 450° ergibt Acetaldehyd und *Acetoläthyläther* (*Semicarbazon*, $C_6H_{13}N_3O_2$, Smp. 92°). Schließlich behandelt Vf. noch einige Autoracemisierungen vom Standpunkte seiner Theorie. II. *Über die Darstellung und die Eigenschaften des Acetols*. Vf. stellt Acetol durch längeres Erhitzen einer methylalkoh. Lsg. von Cl- oder Br-Aceton mit wasserfreiem K- oder Na-Formiat her. Acetol bildet sich ferner: 1. durch Hydrolyse von Acetolacetat mittels Methylalkohol bei 140°, 2. durch Hydrolyse von d-Milchsäurealdehydacetat bzw. -formiat mit Methylalkohol oder W. bei 180°, 3. aus r-α-Brompropionaldehyd beim Erhitzen mit Methylalkohol und K-Formiat. Oxyaceton und Acetol sind unzweifelhaft identisch. Neue Verbb. zur Charakterisierung des Acetols sind sein *Phenylhydrazon*, Nadeln, Smp. 106°, ferner das *Acetolosazon* (*Brenztraubenaldehyddihydrazon*), $C_{15}H_{16}N_4$, entstehend aus alkalischer Traubenzuckerlsg. und Phenylhydrazin, gelbe Nadeln, Smp. 154°, das *bis-Acetolmethylalkoholat*,

$(C_4H_8O_2)_2$, monokline Kristalle, l. in heißem W., Bzl., Ä. und Methylalkohol, Smp. 127°, Sdp. 193 bis 194°, ist identisch mit dem sog. *Diacetoläther* (Smp. 130°); *Acetoloxim*, Smp. 68 bis 70°, $Sdp._{18}$ 123 bis 125°. Das *Bromaceton* ist aus den Komponenten in essigsaurer Lsg. dargestellt worden, $Sdp._{13}$ 38 bis 46°, $D.^{23}$ 1,634. *Acetolacetatsemicarbazon*, $C_6H_{11}O_3N_3$, l. in heißem W., Smp. 145°. *β-Brompropionaldehyd*, $Sdp._{18}$ 40 bis 45°, ll. in W., unl. in Ä. *r-α-Brompropionaldehyd* aus Br_2 und Propylaldehyd, $Sdp._{63}$ 42 bis 44°, $D.^{21}$ 1,523, die Tränendrüsen reizend. *r-α-Jodpropionaldehyd* erhält man aus dem zuletzt erwähnten Körper mittels KJ-Lsg., $Sd._{15}$ 40°, unl. in W. Es geht beim Erhitzen mit Ag-Acetat in *r-Milchsäurealdehydacetat*, $C_5H_8O_3$, über, ein Öl, $Sdp._{15}$ 52 bis 55°, sein *Semicarbazon*, $C_6H_{11}O_3N_3$, Smp. 163°. Durch Fehlingsche Lsg. wird Acetol zu r-Milchsäure oxydiert. Ebenso wirken $CuSO_4$ und Cu-Acetat. Unter gleichen Bedingungen entsteht aus Benzoylcarbinol r-Mandelsäure. Als Zwischenprod. wird hier Benzoylformiat isoliert. Ag_2O, HgO und $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oxydieren Acetol bis zur CO_2 und Essigsäure, dagegen gibt dies mit Alkalien rotgefärbte Harze. III. *Über das Verhalten der Glycole und des Glycerins gegen Ätzalkalien und Oxydationsmittel.* Mononatriumglycerin zers. sich beim Erhitzen auf 250° in r-Milchsäure, Propionsäure, H_2, Methyl- und etwas Propyl- und Allylalkohol. Daneben entstehen noch CO_2, Ameisen- und Oxalsäure. Die Formel des Mononatriumglycerins als $CH_2OH-CHOH-CH_2ONa$ wird bewiesen. Läßt man auf diesen Körper p-Nitrobenzoylchlorid einwirken, so erhält man *p-Trinitrobenzoylglycerin*, $C_{24}H_{17}O_{12}N_3$, Smp. 192°, unl. in w. A., und *p-Dinitrobenzoylglycerin*, $C_{17}H_{14}O_9N_2$, Smp. 137°., l. i. A. Beim Erhitzen auf 440 bis 460° zers. sich r-Milchsäure in Acetaldehyd und Ameisensäure, dagegen gibt r-milchsaures Ca schon bei 240° dilactursaures Ca; r-Natriumlactat ein Gemisch von raumisomeren Dilactylsäuren. Bei Ggw. überschüssiger Alkalien geben milchsaure Salze Glycerin und Brenztraubensäure, CO_2, und Propionsäure. Propylenglycol geht beim Erhitzen mit Ätzalkalien in Propylalkohol, r-Milchsäurealdehyd und Acetol über, Äthylenglycol gibt unter gleichen Bedingungen ein Alkoholgemisch, daneben Di- und Triäthylenglycol. Propylenglycol liefert bei der Oxydation dieselben Prodd. wie Acetol. Bei der Oxydation von Glycerin erhält Vf. je nach den eingehaltenen Bedingungen verschiedene Prodd. Zum Schluß wird noch der Zusammenhang des Glycerins und der Hexosen behandelt, besonders ihr Verhalten gegen Ätzalkalien und Cu-Salze. *Fu.*

Adolf Franke und Moritz Kohn. Die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf *β*-Oxyaldehyde und auf Ketonalkohole. [Vorläufige Mitteilung][1]). — Aus Acetaldol, $CH_3.CH(OH)CH_2.CHO$, und $2JMgCH_3$, wurde reichlich *Pentan-2, 4-diol* erhalten. Dicke, farblose Fl., $Sdp._{12}$ 98°, und $Sdp._{748}$ 198 bis 199° (unkorr.). Das *Diacetat*, ziemlich leicht bewegliche Fl. von schwachem Estergeruch, Sdp. 200 bis 202° (unkorr.), $Sdp._{10,5}$ 88°[2]). Diacetonalkohol, $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO.CH_3$, ergab mit 2 Moll. Mg-Methyljodid glatt *Pentan-2, 4-dimethyl-2, 4-diol*, $(CH_3)_2.C(OH)CH_2.C(OH).(CH_3)_2$, dicke Fl. von schwach

[1]) Ber. **37**, 4730—4731. — [2]) Vgl. auch Poray-Koschitz, JB. f. 1903, S. 760.

pfefferminzartigem Geruch, $Sdp._{13}$ 98°. Formisobutyraldol lieferte mit 2 Moll. $JMgCH_3$ ein Gemisch von Pentaglycoloxypivalinsäureester mit einer Verb. vom Smp. 55°, Sdp. 211 bis 214°, wahrscheinlich dem Glycol $(CH_3)_2 . C . (CH_2OH) . CH(OH) . C_2H_5$. *Kw.*

J. L. Hamonet. Synthesen in der Pentamethylenreihe: Diamylin des Pentandiols, Dibrompentan-1,5 und Dijodpentan-1,5 [1]). — Die vom Vf. ausgearbeitete Methode der Überführung eines Glycols in sein höheres Homologes durch Einw. von Brommethyläther, $BrCH_2 . OR$, auf die Mg-Verb. eines halogenisierten Äthers der Formel $MgBr(CH_2)_n . OR$ [2]) ist zur Synthese des *Pentamethylenglycols* benutzt worden. Das nach der Gleichung $C_5H_{11}O . (CH_2)_4MgBr + BrCH_2 . OC_5H_{11} = C_5H_{11}O . (CH_2)_5 . OC_5H_{11} + MgBr_2$ mit 60 Proz. Ausbeute erhaltene *Pentamethylendiamylin* ist eine bewegliche Fl. vom $Sdp._{759}$ 276 bis 277°, $Sdp._{20}$ 159 bis 160°, $D.^{18}$ 0,844. Als Nebenprodd. entstehen Butylamyläther, $C_4H_9OC_5H_{11}$, $Sdp._{756}$ 157°, infolge Zerlegung von nicht in Rk. getretenem $MgBr . C_4H_8 . OC_5H_{11}$ durch W., sowie höhere Kondensationsprodd. Durch Einw. von gasförmigem HBr auf Pentamethylendiamylin in der Kälte entsteht das mit etwas Dibromid verunreinigte Brompentamethylenamylin, $Br(CH_2)_5 . OC_5H_{11}$, schwach riechende, bei starker Abkühlung nicht erstarrende Fl., $Sdp._{20}$ 130 bis 131°. Setzt sich mit Mg um zu $MgBr . (CH_2)_5 . OC_5H_{11}$. Bei der Einw. von gasförmigem HBr auf eine Lsg. des Pentamethylendiamylins in Eisessig und nachfolgendem Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade wird das Dibrompentamethylen $Br(CH_2)_5Br$ als Fl. vom $Sdp._{763}$ 221°, $Sdp._{20}$ 111 bis 112°, $D.^{18}$ 1,706 erhalten, die im CO_2-Äthergemisch kristallinisch erstarrt, Smp. — 34 bis — 35°. Diese Versuchsresultate widerlegen die Angaben von Gustavson und Demjanow [3]), die, vom Cadaverin ausgehend, durch Einw. von HNO_2 zum Pentamethylenglycol und von diesem zu einem Dibrompentamethylen gelangt waren, dessen Sdp. sie bei 208 bis 214° liegend fanden. Gasförmiges HJ wirkt auf das Pentamethylenamylin schon in der Kälte lebhaft ein. Nach Beendigung der Rk. durch Erwärmen resultiert eine in der Eis-Kochsalzmischung zu farblosen Kristallen vom Smp. + 9° erstarrende Fl., $Sdp._{20}$ 149°, $D.^{18}$ 2,194. *C.*

J. L. Hamonet. Synthese des Pentamethylenglycols, des Pimelinsäurenitrils und der Pimelinsäure [4]). — Das aus Dibrompentamethylen entstehende *Pentamethylendiacetin*, $CH_3 . COO . (CH_2)_5 . OOC . CH_3$, ist eine farblose Fl. von sehr angenehmem Fruchtgeruch, die in der Eis-Kochsalzkältemischung kristallinisch erstarrt, Smp. + 2°, $Sdp._{760}$ 241°, $D.^{18}$ 1,021. Durch Verseifung wird das Diacetin übergeführt in das *Pentamethylenglycol*, $OH . (CH_2)_5OH$, dickflüssig, von scharfem bitterem Geschmack, $Sdp._{760}$ 238 bis 239°, $Sdp._{31}$ 155°, $D.^{18}$ 0,994, im CO_2-Äthergemisch zu amorpher Masse erstarrend. Die aus der Synthese des Pentamethylenamylins aus Brommethylamyläther, $Br . CH_2 . OC_5H_{11}$, und Magnesiumbromtetramethylenamylin, $MgBr . (CH_2)_4 . OC_5H_{11}$, sich für das Pentamethylenglycol ergebende Konstitution wurde ferner festgelegt durch die Umwandlung von Dijodpentamethylen in Pimelinsäurenitril

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1609—1612. — [2]) Daselbst, S. 975. — [3]) J. pr. Chem. [2] **29**, 542; JB. f. 1889, S. 758. — [4]) Compt. rend. **139**, 59—61.

mittels Einw. von KCN und die Verseifung des Nitrils zu Pimelinsäure. *Pimelinsäurenitril*, $N.C.(CH_2)_5CN$, ist eine ziemlich bewegliche Fl., die im CO_2-Äthergemisch zu glasiger Masse erstarrt, $Sdp._{14}$ 175 bis 176°, $D.^{18}$ 0,949. Die daraus gewonnene *Pimelinsäure* bildet Nadeln vom Smp. 103°. Ihr Ca-Salz ist in heißem W. schwerer l. als in kaltem. *C.*

D. Wagner, V. Lwow und A. Bening. Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf einige Glycerine, welche durch Oxydation der ungesättigten tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}.OH$ mit einem „Allyl"-Radikal erhalten werden [1]). — A. Petschnikow [2]) erhielt bei der Einw. von H_2SO_4 auf das Glycerin, welches nach der Methode von Wagner durch die Oxydation von *Allylmethyltertiärbutylcarbinol* dargestellt worden war, einen Oxydalkohol, bei dem das Atom des Oxydsauerstoffs sich nicht bei benachbarten C-Atomen befindet. Vff. wandten dieses Verfahren mit dem gleichen Resultat auf folgende Prodd. an. Aus der Dihydroxylverb. des *Allylmethyläthylcarbinols* wurde der Oxydalkohol, $C_7H_{14}O_2$, Sdp. (korr.) 204,5°, d_0^0 1,00076, d_0^{20} 0,98677, d_{20}^{20} 0,98772, erhalten. Aus der Dihydroxylverb. des *Allylmethylpropylcarbinols* wurde der Oxydalkohol, $C_8H_{16}O_2$, Sdp. (korr.) 220°, d_0^0 0,99413, d_0^{20} 0,97968, d_{20}^{20} 0,98062, dargestellt. Die Dihydroxylverb. des *Allylmethyl-n-butylcarbinols* lieferte den Oxydalkohol $C_9H_{18}O_2$, Sdp. (korr.) 234,8°, d_0^0 0,97324, d_0^{20} 0,95910, d_{20}^{20} 0,96002. Diese Oxydalkohole sind alle farblose Fll., ziemlich ll. in W., A. und Ä. *Lw.*

Taurel. Einige Beobachtungen betreffs der Analyse von Glycerin [3]). — Vf. hat einige Fehlerquellen der Hehnerschen Methode zur Bestimmung von *Glycerin* in Glycerinlaugen mittels Kaliumbichromat geprüft und kommt zu folgenden Vorschriften: 1. Die Probe ist vor der Reinigung zu neutralisieren; 2. für diese Reinigung ist ein Bleiacetat zu verwenden, dessen Basizität $1Pb(C_2H_3O)_2:1PbO$ entspricht oder nur wenig größer ist; 3. der Überschuß des Bleiacetats ist vor der Behandlung mit Bichromat durch Schwefelsäure oder Sulfate zu fällen; 4. die Oxydation ist in geschlossenem oder mit Rückflußkühler versehenem Gefäß auszuführen. — Zum Nachweis von *Sulfiden* in Glycerinlaugen darf man nur HCl oder Essigsäure in der Kälte anwenden, um die Zers. von Thiosulfaten zu vermeiden. Zur Erleichterung der H_2S-Entw. kann ein Stückchen Marmor zugefügt werden. — Bei der Untersuchung auf *Arsen* nach der Methode von Gutzeit in der Modifikation von Vulpuis wirken S-Verbb. durch Entw. von H_2S störend; zu ihrer Unschädlichmachung durch Oxydation darf nicht J verwendet werden, weil dieses die Thiosulfate nur in Tetrathionate überführt, sondern man muß Hypochlorit, Hypobromit oder Permanganat benutzen. Unter bestimmten Bedingungen gibt 0,01 mg As_2O_3 nach 7 bis 8 Min. einen eben noch wahrnehmbaren gelblichen Fleck; man kann danach durch mehrere Versuche mit verschiedenen Substanzmengen den As-Gehalt einer Probe in bestimmte Grenzen einschließen. *A.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 539—544. — [2]) J. pr. Chem. [2] 65, 198 (1902). — [3]) Monit. scientif. 18, II, 574—577.

Julius Schuch. Vergleichende Glycerinbestimmungen nach dem Kalkverfahren und der Jodidmethode [1]. — Die *Glycerinbestimmung* nach der Jodidmethode von Zeisl und Fanto ist im allgemeinen dem deutschen Kalkverfahren überlegen, doch steigen die Differenzen beider Verfahren nur bei Süßweinen bis — 1,21 und + 1,21 g auf das Liter. Das Kalkverfahren erlaubt mehrere gleichzeitige Bestimmungen, für Schiedsanalysen ist das Jodidverfahren als genauer anzusehen. *Kw.*

C. Stiepel. Über die Bestimmung des Glyceringehaltes in Glycerinlösungen auf Grund des spezifischen Gewichtes [2]. — Nach Vf. kann man auch den *Glyceringehalt* von wäss. Lsgg., die noch andere Stoffe gelöst enthalten, durch Ermittelung der D. bestimmen. Nach Smethan ist nämlich die Wirkung der in Glycerin gelösten Salze auf die D. 3,3mal so groß wie die der gleichen Gew.-Menge Glycerin. Bezeichnet daher A den Aschengehalt einer glycerinhaltigen Fl. in Proz., so ist deren wahrer Glyceringehalt gleich dem aus der D. ermittelten scheinbaren Proz.-Gehalt, vermindert um das Prod. $3{,}33 \times A$. Doch ist diese Berechnung nicht anwendbar, wenn die vorhandenen anorganischen oder organischen Verunreinigungen mehrere Proz. betragen. Bei Dichtebestimmungen über 20° ist eine Korrektur von + 0,22, bei solchen unter 20° eine Korrektur von — 0,22 für jeden Grad zu berücksichtigen. Dickflüssige, hochkonzentrierte Rohglycerine werden zur Spindelung in gewogener Menge mit einer gewogenen Menge W. verdünnt und aus der darin ermittelten D. der ursprüngliche Glyceringehalt berechnet, wobei die beim Mischen eintretende Volumenänderung auf das Resultat ohne Einfluß ist. *C.*

Arthur Marshall. Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Nitroglycerinsprengstoffen [3]. — Nach eingehenden Versuchen in den staatlichen englischen Pulverfabriken empfiehlt es sich für Cordit, Dynamit und ähnliche Sprengstoffe, 5 g einer gemahlenen und durch die Drahtsiebe N. 8 und 14 abgetrennten Probe in einer Aluminiumschale von 57 mm Durchmesser, 16 mm Höhe, mit darüber nach außen und wieder nach oben umgebogenem Rande zu trocknen, während die Schale mit einer undicht in den Rand eingesetzten Glashaube von etwa 30 g und 12 cm Höhe bedeckt ist. Nach 1 bis 2 Stdn. bei 70° sind praktisch alle leicht flüchtigen Bestandteile (W. und Aceton) entfernt, während der Verlust an Nitroglycerin 0,006 Proz. der angewandten Substanzmenge in der Stunde nicht überschreitet. *Kw.*

P. Carré. Über ein neues Anhydrid des Dulcits [4]. — Beim 80stünd. Erhitzen von *Dulcit* (45 g) mit Phosphorsäure (25 g) auf 135° bei gleichzeitigem Evakuieren spalten sich 13,2 g Wasser ab, und es entstehen die *Phosphorsäureester des Dulcids*, $C_6H_{10}O_4$. Dieses Anhydrid des Dulcits wird aus den Estern durch Verseifen mit W. bei 140°, nachfolgendem Ausfällen der Phosphorsäure durch Baryt, Einengen des Filtrats zur Sirupkonsistenz und Vakuumdest. des Rückstandes gewonnen. *Dulcid* ist eine stark hygroskopische, dicke Fl. $Sdp._{18}$ 198°, in A. und Pyridin in allen Verhältnissen l., unl. in Äther,

[1]) Zeitschr. landw. Vers.-Wesen Österr. 7, 111—114; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1296—1297. — [2]) Seifensiederzeit. 31, 818; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1626—1627. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 154—158. — [4]) Compt. rend. 139, 637—639.

und ist optisch inaktiv. Dulcit kann daraus durch Erhitzen mit W. nicht regeneriert werden, selbst nicht im zugeschmolzenen Rohre bei 200°. Das Diphenylurethan des Dulcids, $C_6H_8O_4(CONHC_6H_5)_2$, ist in kaltem A. fast unl. und kristallisiert aus heißem A. in borsäureähnlichen, weißen Blättchen vom Smp. 233°. Das Benzoylderivat, $C_6H_8O_4(COC_6H_5)_2$, kristallisiert aus A. in weißen Nadeln vom Smp. 138°. Die Veresterung des Dulcids durch phosphorige Säure erfolgt erheblich langsamer als beim Dulcit, woraus zu schließen ist, daß Dulcid ein sekundäres Diol, $C_4H_6O_2(CHOH)_2$, ist. Die Phosphorsäureester des Dulcids entsprechen denen des Mannids. Die Dulciphosphorsäure, der Monoester des Dulcids, beginnt bei der Zus. $2(OH)_2PO.OC_6H_9O_3 + H_2O$ die Umwandlung in den Diester. Ihr Ba-Salz enthält 1 Mol., ihr neutrales Brucinsalz 10 Moll. und ihr basisches Chininsalz 1 Mol. Kristallw. *C.*

Gabriel Bertrand. Über einen neuen Zucker der Vogelbeeren [1]). — Vf. erhielt den von Vincent und Meunier [2]) in der Mutterlauge des Sorbits entdeckten sirupförmigen sog. „*Octit*" in kristallisiertem Zustande; er erkannte denselben als neuen Hexit und nennt ihn *Sorbierit*. Zu seiner Isolierung aus der erwähnten Mutterlauge wird der noch vorhandene Sorbit durch Sorbosebakterien zu Sorbose oxydiert, diese durch Auskristallisieren entfernt und der Sorbierit als Benzalverb. ausgeschieden. Der *Sorbierit*, $C_6H_{14}O_6$, bildet klinorhombische, zerfließliche, wasserfreie Prismen, Smp. 75°, sll. in W., $[\alpha]_D^{20} = -3{,}53°$ in 10% iger wäss. Lsg. Das *Hexaacetat*, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$, mittels Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink bereitet, kristallisiert aus A. in hexagonalen Blättchen, schm. bei 123° und zeigt in 5%iger Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D^{18} = -26{,}66°$. Bei der Einw. von Benzaldehyd und 50%iger H_2SO_4 entsteht ein Gemisch von *Dibenzalsorbierit*, $C_6H_{10}(C_7H_6)_2O_6$, Smp. 192°, ll. in sd. A., und *Tribenzalsorbierit*, $C_6H_8(C_7H_6)_3O_6$, wl. in A., Smp. 240°. *O. H.*

Gabriel Bertrand. Über die Synthese und chemische Natur des Sorbierits [3]). — Der vom Vf. aus den Mutterlaugen der Sorbitgewinnung in kristallisierter Form isolierte Hexit — *Sorbierit* genannt [4]) — ist identisch mit *d-Idit* von der nebenstehenden Struktur. Zu seiner Synthese wurde Sorbose mittels Na-Amalgam in saurer Lsg. red. und das hierbei entstehende Gemisch von d-Sorbit und d-Idit in einer Hefeabkochung der Einwirkung des Sorbosebakteriums überlassen. Der nach Beendigung der hierbei eintretenden Oxydation zurückbleibende d-Idit wurde in Form seines Acetals isoliert und aus diesem durch Verseifung frei gemacht. Natürlicher und künstlicher d-Idit schm. bei 73 bis 74°. Die Ablenkung $[\alpha]_D$ in 10%iger wässeriger Lösung beträgt — 3,53°. Das Hexaacetat schm. bei 121 bis 122°, $[\alpha]_D$ in 5%iger Chlf.-Lsg. beträgt — 25,65°. Das Tribenzacetal bildet feine Nadeln, die bei ungefähr 242° schm. Die Entstehung des natürlichen d-Idits (Sorbierits) beruht anscheinend auf einer Red. der aus dem Sorbit durch Oxydation gebildeten Sorbose. *C.*

```
    CH2OH
     |
  H . C . OH
     |
 OH . C . H
     |
  H . C . OH
     |
 HO . C . H
     |
    CH2OH
```

[1]) Compt. rend. **139**, 802—805. — [2]) JB. f. 1898, S. 938. — [3]) Compt. rend. **139**, 983—986. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat.

Alkoholische Getränke.

Wein. — Ergebnisse der Weinstatistik für 1902. H. Schmidt. Die Entwickelung der amtlichen Weinstatistik [1]). — Der Vf. gibt einen Rückblick auf die bisherige Entwickelung der amtlichen Weinstatistik und einen Überblick über die für den weiteren Ausbau der weinstatistischen Arbeiten ins Auge gefaßten Ziele. *Gthr.*

Ergebnisse der Weinstatistik für 1902. Berichte der staatlichen Untersuchungsanstalten, welche mit der Ausführung der weinstatistischen Untersuchungen betraut sind. Gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte [2]). — Die Abhandlung bringt eine umfangreiche Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von Naturweinen des Jahrganges 1902 und im Anhang eine Übersicht über den Umfang des Weinverschnittgeschäfts im deutschen Zollgebiet während der Jahre 1902 und 1903. *Gthr.*

Ergebnisse der Moststatistik für 1903. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen. Gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte [3]). — Eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse der Moste des Jahres 1903. Als Anhang ist der Zusammenstellung eine Übersicht über die Weinmosternte im Jahre 1903 beigegeben worden. *Gthr.*

F. P. Treadwell und A. A. Koch. Über die Bestimmung von Fluor in Wein und Bier [4]). — Zur Ausarbeitung eines zuverlässigen Verfahrens der Bestimmung des *Fluorgehalts in Wein und Bier* haben Vff. die bekannten Methoden, nach denen das Fluor entweder in Form von Fluorcalcium oder als Fluorsilicium bestimmt wird, geprüft. Sie stellten in Vorversuchen zunächst den Einfluß der im Wein vorkommenden Stoffe, namentlich der Phosphorsäure, Schwefelsäure, Weinsäure und des Zuckers auf die Fluorcalciumfällung bei bekanntem Fluorgehalt der untersuchten Fl. fest. Ihre sich daraus ergebende Arbeitsmethode ist eine Modifikation der Roseschen [5]) Methode der Entfernung der Phosphorsäure mittels Silbernitrat. Danach werden 100 ccm Wein mit doppelt n-NaOH bis zur schwach alkalischen Rk. versetzt, Silbernitratlösung bis zur beendeten Fällung zugefügt, auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert. Nach Vernachlässigung der ersten 5 bis 10 ccm des Filtrats werden 200 ccm davon in einem 250 ccm-Kolben mit genügend viel NaCl versetzt, aufgefüllt und nach 12 bis 24 stündigem Stehen 175 ccm (= 56 ccm Wein) abpipettiert und zur Fluorbestimmung in einer Porzellanschale mit 3 bis 4 ccm $^2/_1$ n-Na_2CO_3-Lsg. zum Sieden erhitzt und mit einem großen Überschuß von $CaCl_2$ gefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird im Pt-Tiegel verascht und bei Dunkelrotglut 10 bis 20 Minuten geglüht. Darauf wird mit 2 bis 4 ccm $^3/_2$ n-Essigsäure versetzt, nach Aufhören der CO_2-Entwickelung auf dem Wasserbade erwärmt, zur Trockne verdampft und mit W. bis zum Verschwinden der Ca-Rk. gewaschen. Nach dem Trocknen wird abermals verascht, geglüht und gewogen und diese Behandlung mit Essigsäure usw. so lange wiederholt, bis die Gewichtsabnahme 0,0005 g nicht

[1]) Arbb. Kaiserl. Ges.-Amts 22, 1—8; vgl. JB. f. 1903, S. 771. — [2]) Arbb. Kaiserl. Ges.-Amts 22, 8—109. — [3]) Daselbst, S. 110—186. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 469—506. — [5]) Handbuch der anal. Chem. 2 (6. Aufl.), 516.

mehr überschreitet. Nach vorstehendem Verfahren fanden Vff. in einem italienischen Wein 13,1 g und in einem Samoswein 10,9 g NaF pro Hektoliter, in guter Übereinstimmung mit Werten, die nach der Methode von Penfield erhalten waren (13,0 bzw. 11,4 g NaF). Für die Fluorbestimmung in Bier erwies sich diese modifizierte Methode nach Rose nicht brauchbar infolge der Red. des $AgNO_3$ zu metallischem Ag in der alkalischen Lsg. und des starken Schäumens. Vielmehr gelangten Vff. durch Anwendung der Penfieldschen Methode[1]) — einer Abänderung der Wöhler-Freseniusschen Methode —, nach der das Fluor als Fluorsilicium ausgetrieben, in eine gesättigte Lsg. von KCl in 50%igem A. geleitet und die nach den Gleichungen $3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + SiO(OH)_2$; $H_2SiF_6 + 2\,KCl = K_2SiF_6 + 2\,HCl$ frei werdende HCl titriert wird, zu besseren Resultaten, nachdem sie dem Entwickelungsgefäß eine geeignetere Form gegeben hatten. Die Titration der HCl erfolgte in den mit alkoh. KCl-Lsg. beschickten Peligotschen Röhren unter Zusatz von frischer Cochenilletinktur als Indicator mit $^1/_{10}$ n-NaOH bei sorgfältigem Umrühren des Inhalts mit einem umgebogenen Glasstabe. Sie fanden so 99,52 Proz. des angewandten Fluorcalciums in einem Vorversuch wieder. Der Verlust ist darauf zurückzuführen, daß die H_2SO_4 im Entwickelungsgefäß bis zum Sieden erhitzt werden muß. Bei der Veraschung des fluorhaltigen Bieres zur Zerstörung der organischen Substanz tritt jedoch ein nicht unerheblicher Verlust an Fluor ein, der von der Art und Dauer des Erhitzens abhängt und etwa 6 Proz. beträgt. Vff. glauben jedoch nicht, daß nach einer anderen Methode der Bestimmung des Fluors in Bier genauere Resultate erhalten werden. Zum Schluß teilen Vff. noch mit, daß sie bei Anwendung der gasvolumetrischen Bestimmung des Fluors nach Hempel-Oettel[2]) die Erfahrung machten, daß die Zers. bei Atmosphärendruck ausgeführt werden muß, da bei Minderdruck eine kondensierbare, nicht zers. Fluorsiliciumverb. entsteht. *C.*

W. Kerp. Über die schweflige Säure im Wein. 1. Abhandlung. Allgemeines über die schweflige Säure im Wein[3]). — Vf. gibt unter Zusammenstellung der Literatur eine kritische Übersicht über den beim Schwefeln des Weines verfolgten Zweck, die dabei eingeschlagenen Verfahren, über die Menge der beim Schwefeln aufgenommenen SO_2, sowie über die Wirkung und den Verbleib derselben im Wein. Hervorzuheben ist die Zusammenstellung der in der Literatur verzeichneten, den Gehalt an SO_2 von 1071 Weinen der verschiedensten Länder angebenden Zahlenwerte:

460	Weine	(42,95 Proz.)	enthielten	bis zu 50	mg SO_2 im Liter
[illegible]	„	(34,18 „)	enthielten	51 bis 100	„ „ „ „
150	„	(14,00 „)	enthielten	101 „ 150	„ „ „ „
63	„	(5,88 „)	enthielten	151 „ 200	„ „ „ „
32	„	(2,99 „)	enthielten	über 200	„ „ „ „

Als Höchstwert ist ein Gehalt von 466 mg SO_2 im Liter Wein mitgeteilt. Im allgemeinen kann jedoch als Regel aufgestellt werden, daß der Gehalt an freier SO_2 bei den im Verkehr befindlichen Weinen 20 mg

[1]) Chem. News 39, 179; Zeitschr. anal. Chem. 21, 120; JB. f. 1879, S. 1031. — [2]) Gasanalytische Methoden, S. 342 (1900). — [3]) Arbb. Kais. Ges.-Amts 21, 141—155.

im Liter nicht übersteigt, denn von 475 in der Literatur aufgeführten Weinen enthalten rund 75 Proz. nur 1 bis 10 mg und fernere 5 Proz. 11 bis 20 mg freie SO_2. *C.*

W. Kerp. Über die schweflige Säure im Wein. 2. Abhandlung. Über die aldehydschweflige Säure im Wein[1]). — Der Inhalt dieser Abhandlung befaßt sich unter Vorausschickung eines geschichtlichen Überblicks mit dem Nachweis des Acetaldehyds im *Wein*, mit den Eigenschaften der *aldehydschwefligen Säure*[2]), der Bestimmung der SO_2 im Wein und der Frage, ob außer an Acetaldehyd noch anderweitig gebundene SO_2 im Wein enthalten ist. Das bisher nicht einwandsfrei bewiesene Vorhandensein von Acetaldehyd im Wein wurde sicher gestellt durch seine Abscheidung daraus und Überführung in aldehydschwefligsaures Natrium und in Benzolazoformazyl. Für seinen Nachweis erwies sich das Lewinsche Reagens[3]) mit Piperidin und Nitroprussidnatrium sehr brauchbar. Die acetaldehydschweflige Säure, deren Vorkommen im Wein nun auch als bewiesen zu betrachten ist, erleidet in wäss. Lsg. eine von der Temperatur und der Konz. der Lsg. abhängige hydrolytische Spaltung in Acetaldehyd und in mit Jodlsg. unmittelbar titrierbare SO_2. Die Menge dieser als „freie" bezeichneten SO_2 ist indessen nur gering, da die hydrolytische Spaltung der aldehydschwefligen Säure selbst bei großer Verdünnung nur klein ist. Da die Geschwindigkeit der Vereinigung von Aldehyd und SO_2 ebenfalls von der Konz. abhängig ist, so sind nach dem Verfahren von Ripper[4]) der Bestimmung der gesamten und der freien SO_2 nur Annäherungswerte zu erhalten. Während in mäßig geschwefelten, ausgegorenen Weinen die gebundene SO_2 als acetaldehydschweflige Säure enthalten ist, wird bei ausnahmsweise starker Schwefelung die überschüssige SO_2 an den Zucker des Weines gebunden. Im geschwefelten Most und in stark geschwefelten Süßweinen ist das Vorhandensein von glucose- und fructoseschwefliger Säure anzunehmen. Da im Vergleich zur acetaldehydschwefligen Säure die glucoseschweflige Säure in wäss. Lsg. eine weit größere hydrolytische Spaltung erleidet, so wird die pharmakologische Beurteilung der SO_2 im Most eine andere sein müssen als im Wein, für dessen Beurteilung vor allem das Verhalten der aldehydschwefligen Säure heranzuziehen ist. *C.*

P. Carles. Verminderung des Gehaltes an schwefliger Säure bei Weißweinen[5]). — Das Verfahren, aus Weinen einen Überschuß von SO_2 durch innige Berührung mit der Luft und dadurch veranlaßte Oxydation zu SO_3 zu entfernen, ist bei besseren Weinen nicht anwendbar, weil dadurch Bukett und Aussehen leiden. Vf. empfiehlt den Zusatz von H_2O_2. Versuche im großen haben ergeben, daß erhebliche Mengen SO_2 hierdurch oxydiert werden. Ein Zusatz von 1 g H_2O_2 zu 1 l Wein verringerte im Durchschnitt den Gehalt an gesamtschwefliger Säure um 0,037 g; diese Abnahme verteilt sich zu etwa $^1/_3$ auf gebundene, zu $^2/_3$ auf freie schweflige Säure. Farbe, Bukett und Geschmack sollen kaum beeinflußt werden. *Smdt.*

---

[1]) Arbb. Kais. Ges.-Amts **21**, 156—170. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **6**, 66. — [3]) Ber. **32**, 3388; JB. f. 1899, S. 1191. — [4]) J. pr. Chem. [2] **46**, 470; JB. f. 1892, S. 2627. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 551—556.

L. Mathieu. Über den Gehalt der Süd- und Süßweine an Kaliumsulfat[1]). — Die in einem Wein oder Most vorhandene Menge Sulfat, die teils natürlichen Ursprungs ist, teils durch äußere Umstände, z. B. infolge Verwendung von Schwefel oder Sulfat als Mittel gegen Weinbergschädlinge, durch Gipsen, durch Schwefeln der Fässer oder durch Zusatz von sulfithaltigen Konservierungsmitteln hineingekommen sein kann, übersteigt nach dem zurzeit vorliegenden analytischen Material nicht das Höchstmaß von 0,06 g Sulfat, als K_2SO_4 berechnet, in 100 ccm. Sie kann sich jedoch durch absichtliche Eindickung des Mostes oder durch die freiwillige Verdunstung bei der Faßlagerung anreichern, so daß gerade in wertvollsten Likörweinen ohne Gipsen oder übermäßiges Schwefeln hauptsächlich infolge der Faßlagerung das gesetzlich gestattete Höchstmaß von 2 g K_2SO_4 auf 1 l überschritten wird. Vf. empfiehlt daher zur Vermeidung wirtschaftlicher Schädigung in seinem dem Ackerbauministerium erstatteten Gutachten, bei Likörweinen von einem gesetzlich festgelegten Höchstgehalt an Sulfat gänzlich abzusehen, zumal da nachteilige Folgen für die Gesundheit mit Rücksicht auf die geringen zu genießenden Mengen ausgeschlossen sind. *C.*

Milan Metelka. •Über den Nitratgehalt der Rebenbestandteile[2]). — Nach des Vfs. Untersuchungen enthalten alle grünen Bestandteile der Rebe zu jeder Zeit Nitrate, und die Kämme und Häutchen der Beeren bedeutend mehr davon als der Beerensaft selbst, der aus ganz reifen Beeren auch nitratfrei sein kann. Durch Pressen der Beeren mit den Kämmen gewonnene Moste enthalten immer Nitrate. Solche Moste liefern nach der Vergärung zuweilen Weine, in denen Nitrate nicht nachzuweisen sind, was auch bei einigen von den Weinen nicht gelingt, denen Nitrate direkt zugefügt worden sind. In oft beträchtlichen Mengen sind aber Nitrate auch in ganz reinen Naturweinen aufzufinden. *C.*

Tito Burnazzi. Bestimmung der Phosphorsäure im Wein durch Titrierung des Molybdänniederschlages[3]). — Die Bestimmung der *Phosphorsäure* im *Wein* empfiehlt Vf. nach dem Verfahren von Pemberton durch Umsetzung des Phosphormolybdats mit Kalilauge und Zurücktitrieren der überschüssig zugesetzten KOH vorzunehmen und gibt dafür folgende Ausführungsmethode an. 100 ccm Wein werden in einer Platinschale zur Sirupskonsistenz eingekocht, eventuell noch 1 Std. bei 110° getrocknet, zur Zerstörung der organischen Substanz mit 1 bis 5 g eines Gemisches von 1 Tl. KNO_3 mit 3 Tln. Na_2CO_3 erhitzt, mit wenig HNO_3 gelöst und im Becherglase mit einer den offiziellen Vorschriften entsprechend bereiteten Ammoniumcitratlsg. versetzt. Darauf wird mit NH_3 neutralisiert, mit 5 ccm HNO_3 (D. = 1,4) und 15 ccm kalt gesättigter Ammoniumnitratlsg. versetzt und zum Sieden erhitzt. Zu der noch siedenden Fl. werden allmählich 40 ccm Ammoniummolybdatlsg., dargestellt durch Lösen von 90 g desselben in etwas weniger als 1 l und Auffüllen mit NH_3 auf 1000 ccm, zugegeben. Nach 10 bis 12 Min. wird der Niederschlag unter Dekantieren filtriert, zunächst mit verd.

---

[1]) Rev. intern. falsif. 17, 78—88; Chem. Centr. 75, II, 1749. — [2]) Zeitschr. landw. Vers.-Wesen Österr. 7, 725—730; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1580. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 489—494; Ref. Chem. Centr. 75, II, 847.

HNO_3, dann mit W. gewaschen und samt dem Filter in ein Becherglas gebracht. Hierzu werden aus einer Bürette so viel einer durch Auffüllen von 326,5 ccm n-KOH auf 1 l hergestellten KOH-Lsg. (1 ccm = 1 mg P_2O_5) gegeben, bis der Niederschlag völlig gelöst ist. Die überschüssig zugesetzte KOH wird nach Zugabe von Phenolphtaleïnlsg. (1 g in 1 l 60 %igem A.) mit H_2SO_4 zurücktitriert und so die zur Sättigung des Phosphormolybdats nötige Menge KOH bestimmt, die mit 10 multipliziert den Gehalt von 1 l Wein an P_2O_5 ergibt. *C.*

P. N. Raikow und P. Schtarbanow. Versuche zur Bestimmung des Alkoholgehaltes des Weines nach seiner Entflammungstemperatur[1]. — Da an der Hand einer empirisch zusammengestellten Entflammungstemperaturtabelle der *Alkoholgehalt* einer wäss. Alkohollsg. unter Umständen ebenso sicher ermittelt werden kann wie durch Bestimmung der D. oder der Dampfspannung, haben Vff. das Verfahren auf die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Wein anzuwenden versucht. Sie unterwarfen verschiedene Weine der Untersuchung, und zwar bestimmten sie einmal den A.-Gehalt nach der gewöhnlichen Methode durch Dichteermittelung des Destillats, dann durch Ermittelung der Entflammungstemperatur dieses Destillats, des ursprünglichen Weines sowie des mit dem gleichen Vol. W. verdünnten Weines. Sie erhielten jedoch nach dieser Methode den A.-Gehalt eines Weines verschieden groß, und zwar in allen Fällen am höchsten auf Grund der Entflammungstemperatur des unveränderten Weines, am niedrigsten auf Grund der Dichtebestimmung des Destillats. Als Ursache für die Erniedrigung der Entflammungstemperatur bzw. entsprechend für die scheinbare Erhöhung des A.-Gehaltes ist das Vorhandensein von Äthylacetat im Weine zu betrachten, indem für einen Wein mit maximalem Estergehalt (0,05 Proz.) die scheinbare Erhöhung des A.-Gehalts auf 1,5 Proz. steigen kann. Da nun der Gehalt an flüchtigen Estern für das Weinbukett nicht allein in Frage kommt, sondern noch eine gewisse Menge leicht flüchtiger, analytisch nicht bestimmbarer Nichtesterverbb., so kann die Differenz in den Bestimmungen des A.-Gehalts nach der Entflammungstemperatur und nach der Dichte des Destillats („Alkoholdifferenzzahl") eine annähernde Schätzung der leicht flüchtigen Nichtesterverbb. ermöglichen. *C.*

José G. Guglielmetti und Victor Copetti. Bestimmung des Glycerins im Wein[2]. — 50 ccm Wein werden auf 2,5 g Tierkohle und 50 g Sand eingetrocknet, der Rückstand mit 5 g CaO verrieben und mit 50 ccm, dann zweimal mit 25 ccm A. heiß ausgezogen. Die auf 5 ccm eingeengte Lsg. wird mit 5 ccm A., dann mit 30 ccm Ä. in ein Stöpselglas gespült, das *Glycerin* nach Abdekantieren eingedampft, bei 65 bis 70° 30 bis 45 Min. getrocknet und unter Berücksichtigung der Asche durch Wägung bestimmt. *Kw.*

J. Weirich und G. Ortlieb. Über den quantitativen Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen[3]. — Ein auffallend hoher Gehalt an P_2O_5 (0,095 Proz.) in

[1]) Chemikerzeit. 28, 886—888. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 11—12; Ref. Chem. Centr. 75, I, 760. — [3]) Chemikerzeit. 28, 153—154; Arch. Pharm. 242, 138—143; Monit. scientif. 18, I, 197—200.

einem reinen, aus Trauben der Insel Thyra gekelterten Weine ließ Vff. vermuten, daß sich in den reifen Traubenkernen organische Phosphorverbb. finden, die bei der Gärung und infolge des Alkoholgehalts von den Weinen aufgenommen werden. Vff. haben daher zunächst gereinigte und getrocknete Kerne aus nicht vergorenen Thyratrauben mit Ä., P. Ä. und schließlich abs. A. bei 45 bis 50° extrahiert. Bei 2,51 Proz. Mineralbestandteilen bestimmten sie den Gesamtphosphor (als P_2O_5) zu 0,3488 g in 100 g Kernen und aus dem P-Gehalt des Extrakts den Gehalt an organischen P-Verbb., als Lecithin berechnet, zu 0,2854 g, wovon 0,0360 g durch Ä., P. Ä. und 0,2498 g durch abs. A. extrahierbar waren. Zur Prüfung der Frage, ob ein Teil dieser organischen P-Verbindungen aus den Kernen in den Wein übergeht, haben Vff. in 3 Versuchen je 500 ccm des 0,095 Proz. P_2O_5 enthaltenden Thyraweins bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur eingedampft, den Rückstand mit Seesand zu Pulver zerrieben, dieses auf Glasplatten bei 50° getrocknet und mit abs. A. von 45 bis 50° so lange verrieben, bis nichts mehr in Lsg. ging. Im Extrakt wurde der P-Gehalt bestimmt und, als Lecithin berechnet, zu 0,3528 g, 0,3456 g und 0,3571 g in 1 l Wein gefunden. Bei einem vierten Versuch, bei dem die Temperatur kurze Zeit auf 80° gestiegen war, wurde kein Gehalt an organischen P-Verbb. gefunden. Vff. glauben, daß diese von ihnen nachgewiesenen organischen P-Verbb. im wesentlichen aus *Lecithin*, an Fettsäuren gebunden, bestehen, wofür besonders die Tatsache spricht, daß mit steigendem P-Gehalt auch der N-Gehalt der betreffenden Weine gleichen Schritt hält. Auf diesen Gehalt an physiologisch wirksamem Lecithin führen sie die Anwendung von Krankenweinen zurück und verlangen, daß bei der Beurteilung derartiger Erzeugnisse vor allem auf den P-Gehalt zu prüfen sei. Sie folgern noch weiter, daß ein Pasteurisieren der Naturweine oder ein Erhitzen von Most mit nachfolgendem Hefezusatz (Verfahren nach Rosenstiehl) zu verwerfen sei, da hierdurch das dem Wein seine wertvollen Eigenschaften verleihende Lecithin, das sich oberhalb 50° zersetzt, zerstört werde. *C.*

A. Rosenstiehl. Über die Gegenwart von Lecithin im Weine. Bemerkungen zu den Abhandlungen der Herren Ortlieb u. Weirich[1]). — Vf. erkennt das Verdienst von Weirich und Ortlieb[2]), den *Lecithingehalt im Wein* entdeckt zu haben, an. Er wendet sich aber gegen die weitgehenden Schlüsse, die diese aus ihren an einem einzigen Wein ausgeführten Untersuchungen ziehen, besonders auch gegen ihre Behauptung, daß ein Pasteurisieren des Weines oder ein Erhitzen des Mostes mit nachfolgendem Hefezusatz nach des Vfs. Verfahren zu verwerfen sei, weil das Lecithin sich wenig über 50° zers., dieses aber den wichtigsten und allein wirklich wirksamen Bestandteil aller Stoffe bilde, die im Weine enthalten sind. Demgegenüber weist Vf. darauf hin, daß etwa die Hälfte des Weinextraktes aus zurzeit noch unbekannten Körpern besteht, von denen die gefundene Menge Lecithin höchstens den dreißigsten Teil bildet. Auch sei der Nachweis nicht erbracht worden, daß Lecithin in allen Weinen enthalten ist, und daß

---

[1]) Chemikerzeit 28, 663—664; Arch. Pharm. 242, 475; Monit. scientif. 18, II, 485—487. — [2]) Vgl. das vorangehende Ref.

es den Traubenkernen entstammt. Wäre letzteres der Fall, so müßten nur die Rotweine Lecithin enthalten, nicht aber die Weißweine. Auch spricht einer ihrer Versuche, bei dem sie die Traubenkerne vor der Gärung zerhackten und dadurch nur eine Erhöhung des Phosphorgehaltes von 0,095 auf 0,0966 Proz. erzielten, nicht zugunsten der Meinung, daß die Traubenkerne die Quelle des Lecithins bildeten. Für die von ihnen im Thyrawein gefundenen 0,352 g Lecithin wären nach ihren P-Bestimmungen in den Kernen 133 g davon auf 1 l Most nötig, während nach des Vfs. Erfahrung in den Burgundertrauben z. B. nur 40 bis 50 g feste Stoffe (Schalen, Kerne usw.) vorkommen. Sonach muß im Gegenteil angenommen werden, daß Lecithin im Most enthalten sein kann, also auch in allen nicht mit den Kernen vergorenen Weinen, d. h. den Weißweinen und in solchen aus erhitztem Most. Ortlieb und Weirich schließen aus einem Versuch, bei dem sie Thyrawein mit $CaCO_3$ neutralisiert und zeitweilig auf 80° erwärmt hatten und darauf kein Lecithin nachweisen konnten, auf die leichte Zersetzlichkeit desselben oberhalb 50°, ohne zu berücksichtigen, daß vielleicht der $CaCO_3$-Zusatz die Zersetzung bewirkt haben kann. Auch haben Bordas und Raczkowski[1]) gefunden, daß Milch, die 0,250 bis 0,365 g Lecithin im Liter enthält (Thyrawein 0,325 g) beim Eindampfen auf dem Wasserbade (95°) nur 12 Proz. Verlust an Lecithin erleidet. *C.*

Lucien Robin. Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein[2]). — In einem mit Sicherheitsrohr und 2 oder mehr zweimal knieförmig gebogenen Ableitungsrohren versehenen Kolben wird Wasserdampf entwickelt, der 40 bis 45 Min. lang in 2 oder mehr mit je 10 ccm Wein beschickte Kölbchen, die während dieser Zeit schwach erhitzt werden, eingeleitet wird. Man bestimmt gegen Lackmuspapier den Säuregehalt vor und nach dem Einleiten des Dampfes und setzt die Differenz als *flüchtige Säuren* in Rechnung. *Smdt.*

A. Devarda. Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der Citronensäure im Weine[3]). — Von A. und Essigsäure befreiter Wein — bei mehr als 1 Proz. Essigsäure nach Eindampfen mit Äpfelsäure —, 50 ccm, wird mit 2 bis 4 ccm 10%iger Äpfelsäure und 1 g (Verschnittweine mit 1,5 bis 2 g) gelbem HgO eine Minute geschüttelt und filtriert. 40 ccm Filtrat werden mit 6 ccm A. von 95 Vol.-Proz. und 2 ccm Quecksilberoxydnitratlsg. (aus 16 g Salz, 2 ccm Essigsäure, mit W. zu 100 ccm) versetzt; nach Schütteln und Absitzen bei 10 bis 15° wird der Niederschlag abfiltriert und ohne Rühren mit 15 ccm 6,6%iger Essigsäure gewaschen. 10 ccm des durchgemischten Filtrates werden mit 1,5 ccm der Mischung von 4 Vol. gesättigter Bleiacetatlsg. und 1 Vol. Essigsäure aufgekocht, das Filtrat langsam auf 10 bis 12° gekühlt. Bei Ggw. von *Citronensäure* milchige Trübung, anderenfalls bleibt die Fl. klar oder enthält einzelne, schwere Kristalle von Bleitartrat. *Kw.*

L. Mathieu. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Aldehyde in Getränken[4]). — In einem 120 ccm fassenden Kölbchen werden zu 100 ccm Wein 1 g Weinsäure, sowie 30 mg SO_2 in Gestalt titrierter

[1]) Compt. rend. 136, 56 (1902). — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 19, 531—533. — [3]) Zeitschr. landw. Vers.-Wesen Österr. 7, 6—18; Ref. Chem. Centr. 75, I, 760—761. — [4]) Rev. intern. falsif. 17, 43—45; Ref. Chem. Centr. 75, II, 480.

Natriumdisulfitlsg. in fast 20 ccm Fl. gegeben, gut durchgemischt, darauf nach 4 stündigem Stehen im Finsteren bei Zimmertemperatur einige Tropfen Stärke- und Jodlsg. bis zur bleibenden Bläuung (bei Weißweinen) und sofort etwa 10 ccm Na-Arsenitlsg. zugesetzt und die gebundene SO_2 nach Haas bestimmt. Bei Rotwein verfährt man in gleicher Weise, nur muß durch Tüpfelung festgestellt werden, ob überschüssiges Jod vorhanden ist. Von aldehydarmen Weinen verwendet man 200 ccm, bei Weinen von mehr als 10 mg Aldehyd in 100 ccm gibt man mehr SO_2 zu. Bei gewissen Gärungsbranntweinen mit mehr als 0,1 g Aldehyd in 100 ccm setzt man zu 100 ccm Branntwein 2 g Weinsäure und etwa 400 mg SO_2 in Gestalt von konz. Natriumdisulfitlsg. und verfährt nach Auffüllen des Kölbchens im übrigen wie sonst. Die Gesamtmenge Aldehyd ist, als Acetaldehyd berechnet, gleich der erhaltenen Menge $BaSO_4 \times 1{,}884$ mit einem zu erwartenden Fehler von 0,4 mg auf 100 ccm Fl. *C.*

G. Magnanini und G. A. Venturi. Weitere Untersuchungen über die Inversion des Zuckers in gegipsten Weinen [1]). — Durch der Vff. Untersuchungen von 9 gegipsten Weinen wurden ihre früheren [2]) Schlüsse bestätigt, daß in gegipsten Weinen saure Sulfate und freie H_2SO_4 sich nicht finden. *C.*

Ed. Mackay Chace. Qualitativer Nachweis von Saccharin im Wein [3]). — Vf. empfiehlt die folgende Methode: 50 ccm Wein werden wie gewöhnlich extrahiert und der Rückstand nach dem Verdampfen des Ä. mit Gasolin extrahiert. Dieses Extrakt wird mit dem Rückstand vereinigt und das Ganze auf etwa 10 ccm gebracht, 1 ccm H_2SO_4 zugefügt und die Lsg. zum Sieden erhitzt. Bei Ggw. von Salicylsäure wird jetzt im Überschuß 5%ige $KMnO_4$-Lsg. langsam zugefügt und das Sieden 1 Min. fortgesetzt. Die noch heiße Lsg. wird mit einem kleinen Stück NaOH versetzt und nach wenigen Minuten Fe und Mn abfiltriert. Das Filtrat, welches stark alkalisch sein muß, wird auf einen silbernen Tiegeldeckel gebracht, zur Trockne verdampft und 20 Min. auf 210 bis 215° C erhitzt. Es wird in wenig W. gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Ä. extrahiert. Das Extrakt wird mit 5%iger Eisenalaunlsg. auf Salicylsäure geprüft. *Ba.*

Emilio Gabutti. Über den Nachweis von Abrastol im Weine [4]). — Die amylalkoholische Ausschüttelung von 100 ccm des betreffenden mit NH_3 alkalisch gemachten Weines wird nach dem Absetzen und Filtrieren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit etwas konz. Phosphorsäure (D. = 1,7) aufgenommen, erhitzt, mit 1 bis 2 Tropfen konz. Formaldehydlsg. versetzt, abermals erhitzt und filtriert. Bei Ggw. von *Abrastol im Wein* — selbst bei nur 0,1 g im Liter — zeigt das Filtrat grüne Fluorescenz. Die Anwendung von Formaldehyd mit konz. H_2SO_4 an Stelle von H_3PO_4 ist, obgleich hiermit beim Erwärmen ein rötlichgelber Niederschlag und ein goldgelbes, fluorescierendes Filtrat entsteht, wegen der infolge zu langen Erhitzens leicht eintretenden Braunfärbung nicht zu empfehlen. *C.*

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 200—209; Ref. Chem. Centr. 75, II, 376. — [2]) JB. f. 1903, S. 780. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1627—1630. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 234—236; Ref. Chem. Centr. 75, II, 370.

P. Mazé und P. Pacottet. Untersuchungen über die Enzyme in kranken Weinen[1]). — In jungen und alten kranken Weinen war eine große Anzahl von Mikroorganismenarten gleichzeitig enthalten, in umgeschlagenen Weinen oft sämtliche überhaupt vorkommende Arten. Unter diesen Fermenten ist das den bitteren Geschmack des Weines hervorrufende am verbreitetsten und stets gemeinschaftlich mit dem die Zähflüssigkeit des Weines verursachenden. Diese Art Mikroorganismen sind von den Vff. isoliert und als verschieden von den bisher beschriebenen befunden worden. Die Zuckerarten werden von diesen Fermenten in derselben Art und unter ungefähr gleichem Verhältnis der entstehenden Gärungsprodd. gespalten. Zucker- und stickstoffarme Weine sind ihnen gegenüber sehr widerstandsfähig. *C.*

Branntwein. — Jos. Ryšavý und J. Novák. Laboratoriumsdestillierapparat zur Erzeugung von hochprozentigem Spiritus aus vergorener Maische[2]). — Dieser für Vorlesungszwecke zusammengesetzte App. ist aus Glas angefertigt und besteht entsprechend den Verhältnissen in der Praxis aus folgenden Teilen: Maischkolonne (eine Glinskysche Fraktionierröhre), Lutterkolonne, Dephlegmator, Kühler, Vorlage für den Spiritus, Gefäß für die vergorene Maische, Kupfergefäß zur Erzeugung des Dampfes, Lutter- und Maischkolben, und den Sammelgefäßen für Schlempe, Lutter und Kühlwasser. Mit Hilfe dieses Modells, bezüglich dessen Anwendung und Zus. auf die mit Abbildung ausgestattete Originalabhandlung zu verweisen ist, wurde in einem Versuch aus verd. A. von 6,64 Gew.- oder 8,27 Vol.-Proz. A. ein Spiritus von 82,42 Gew.- oder 87,46 Vol.-Proz. erzielt. Das Modell ist bei der Firma Alois Kreidl-Prag zu beziehen. *C.*

Wilhelm Robert Gentzen auf Dom. Gühlichen, Kr. Lüben, und Leonhard Roth in Canth, Schlesien. Verfahren zur Gewinnung von für die Spiritusfabrikation verwendbaren Maischen aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen. [D. R.-P. Nr. 147 844][3]). — Man invertiert die Pflanzen oder pflanzlichen Abfallstoffe mit Ozon und Mineralsäuren unter Druck. *Oett.*

Dr. Reinhold Kusserow in Berlin. Verfahren zur Verbesserung der Maisch- und Gärführung mittels unterschwefligsaurer Salze. [D. R.-P. Nr. 152 136][4]). — Man setzt der Maische oder dem Maisch- oder Nachschwänzwasser *unterschwefligsaure Salze* zu. *Sd.*

Emil Paßburg in Berlin. Verfahren zum Abscheiden der leicht flüchtigen Produkte aus Spiritus oder vergorener Maische. [D. R.-P. Nr. 152 573][5]). — Man erhitzt zunächst den *Spiritus* oder die Maische in einem geschlossenen Gefäß über ihren Siedepunkt; dann bringt man sie in einen Verdampfapparat zur Verdampfung ohne Wärmezufuhr. *Sd.*

Karl Windisch. Beiträge zur Kenntnis der Edelbranntweine[6]). — In 27 Proben reiner Kirschbranntweine, Zwetschen-, Mirabellen- und Schlehenbranntweine, Obst-, Beeren-, Trester-, Quittenbranntweine und Rotweincognac wurden Farbe, Dichte, A., Extrakt, Asche, Säure, Ester,

---

[1]) Ann. Inst. Past. **18**, 4—25; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 358. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 622—623. — [3]) Patentbl. **25**, 201. — [4]) Daselbst, S. 1087. — [5]) Daselbst, S. 1157. — [6]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **8**, 465—505.

Fuselöl nach Röse, sowie annähernd Aldehyd- und Furfurolgehalt bestimmt. Die Säuren bestanden

in den vereinigten Gruppen	aus Ameisensäure Proz.	aus Essigsäure Proz.	aus Buttersäure Proz.	aus höheren Fettsäur. Proz.
der Kirschbranntweine zu	2,9	70,1	15,7	11,3
der Zwetschenbranntweine	3,8	76,9	10,5	8,8
in den Destillaten aus Obst- und Beerenweinen und deren Hefen .	2,3	72,3	8,4	17,0
aus Rotwein, Quitten und Johannisbeeren	2,3	74,7	14,8	8,2
aus Trestern	3,3	74,5	12,3	9,9

In den 13 Steinobstbranntweinen war keine freie Blausäure, dagegen 3,64 bis 52,3 mg Benzaldehydcyanhydrin enthalten. Die früher veröffentlichten verwertbaren Zahlen des Fuselölgehalts von Industrie- und Edelbranntweinen sind angeführt, ausführliche Erörterungen über die Beurteilung der Analyse von Edelbranntweinen, sowie Bemerkungen über A.-, Säure- und Esterbestimmung folgen. *Kw.*

Die Cognacarten; ihre Gewinnung, Verfälschung und Analyse nach der im städtischen Laboratorium in Paris gebräuchlichen chemischen Methode [1]). — In der Abhandlung wird ein Überblick über die verschiedenen *Cognacsorten*, über ihre Gewinnung, ihre Bestandteile und ihre Verfälschung gegeben. In ähnlicher Weise werden die *Branntweine aus Trestern*, *Hefe* und gemischtem *Obst* behandelt. Bei der Beurteilung der Branntweine spielt der Gehalt an Verunreinigungen eine große Rolle. Vf. führt die Untersuchungen an, die über die Giftigkeit der verschiedenen Alkohole, Ester, Aldehyde usw. angestellt worden sind, und zählt dann die Bestimmungen auf, die bei der chemischen Untersuchung der Branntweine auszuführen sind; dabei werden die im städtischen Laboratorium zu Paris gebräuchlichen Methoden beschrieben. Es werden so behandelt: Bestimmung der Dichte, des Trockenrückstandes, des Alkohols, der Säure, der Aldehyde, des Furfurols, der Ester und der höheren Alkohole. Die Mengen der einzelnen Verunreinigungen werden in mg ausgedrückt und auf 1 Liter bezogen. Zur Ermittelung des „Coefficient d'impureté ou de bouquet“ — auch „non-alcool“ genannt — werden die Zahlen auf 100 ccm 100%igen A. umgerechnet. Dieser Koëffizient dient als gutes Mittel für die Beurteilung der Reinheit. Der Abhandlung sind Analysenergebnisse von Handelsalkohol, reinen und verschnittenen Cognacsorten, Trester- und Obstbranntweinen beigegeben. *Smdt.*

Georg Kieffer. Zur Geschichte und Technik der Weindestillation (Cognacfabrikation [2]). — Vf. gibt in dieser Arbeit in der Hauptsache einen geschichtlichen Überblick über die Herstellung alkoh. Fll. durch Dest. mit besonderer Berücksichtigung der Cognacbereitung und Cognacbeurteilung bzw. -Prüfung. *Tr.*

[1]) J. Pharm. Chim [6] 19, 484—491, 533—540, 593—604. — [2]) Pharm. Zeitg. 49, 147—149.

F. Roncali. Über die Zusammensetzung des Alkohols aus Weintrestern[1]). — Untersucht wurde der aus Weintrestern durch Dest. gewonnene und der aus den wäss. Rückständen abdest. A., beide Prodd. in je 7 bis 8 Einzelfraktionen. D., Säuregehalt, der Gehalt an Aldehyden, Estern, an Furfurol und höheren Alkoholen ist für alle Fraktionen bestimmt, außerdem der sog. Unreinheitskoëffizient und das Verhältnis der höheren Alkohole zu den Estern. Letzteres ist besonders hoch bei den höheren Fraktionen aus den Rückständen. *Kw.*

P. Onfroy. Untersuchung des Absinths auf Farbstoffe[2]). — Außer den bei der Herstellung hineingelangenden Pflanzenfarbstoffen enthält *Absinth* häufig Teerfarbstoffe. Von ersteren kommen in Betracht: Chlorophyll, ein gelber Farbstoff und Glycyrrhizin. Zur Untersuchung werden 200 ccm Absinth vom A. befreit; der Rückstand wird mit Amyl-A. ausgeschüttelt, der das Chlorophyll löst; eine zweite, länger dauernde Ausschüttelung bringt den gelben, in W. löslichen, auf mit Alaun oder Weinstein gebeizter Wolle und Seide ausfärbbaren Farbstoff in Lsg. Aus dem Rückstande der Ausschüttelung wird Glycyrrhizin durch H_2SO_4 gefällt; es charakterisiert sich durch sein Verhalten gegenüber NH_3. Von Teerfarbstoffen eignen sich zur Absinthfärbung und werden zum Teil verwendet: Indigokarmin, Gelb S, Ponceau, Victoriablau, Indulinblau, Naphtolgelb und Orange II. Zum Nachweis werden 200 ccm Absinth eingedampft. Der Rückstand wird mit W. aufgenommen, wobei Chlorophyll zurückbleibt. Die Lsg. wird dann in bekannter Weise (neutral und sauer) mit Amyl-A. ausgeschüttelt. Die Anilinfarben werden auf ungebeizter Wolle und Seide ausgefärbt. In Tabellen sind die Rkk. der verschiedenen Farbstoffe und ihre Spektren zusammengestellt. *Smdt.*

Harold H. Mann. Analysen von Spirituosen, die von der eingeborenen Bevölkerung Indiens genossen werden[3]). — Vf. untersucht die Bestandteile von folgenden Getränken: 1. solchen, die aus Bassia latifolia bereitet werden, 2. von aus Reis bereiteten, 3. von aus Zuckerabfällen gemachten, 4. von importierten Spirituosen. Er zieht die folgenden Schlüsse aus seinen Analysen: 1. Die Spirituosen sind sehr verd., 2. sie enthalten viel flüchtige Säuren, 3. sie enthalten viel nicht flüchtige Säuren, 4. sie enthalten sehr viel Fuselöl, 5. Alkaloide sind nicht vorhanden, 6. Furfurol ist in allen außer einem. *Ba.*

A. J. J. Vandevelde. Anwendung der plasmolytischen Methode zur Bestimmung der ätherischen Öle in Spirituosen[4]). — Vf. bestimmt die toxikologische Wirkung von *Anislikören* verschiedener Konz. auf Organismen mit Hilfe plasmolytischer Methoden[5]) und gelangt anscheinend bei Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen zu brauchbaren, die Beurteilung der untersuchten Substanz gestattenden Resultaten. *C.*

Umberto Chierego. Anleitung zur Bestimmung des Gehalts an Terpentinöl in mit diesem Mittel denaturiertem Branntwein[6]). — Das Verfahren gründet sich auf die Aufnahmefähigkeit des *Terpentinöls* für

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **36**, 931—940; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1038. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 99—104. — [3]) Analyst **29**, 149—152. — [4]) Bull. du Service de Surveillance de la Fabrication et du Commerce des Denrées alimentaires 1904; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 162. — [5]) Bull. de l'Assoc. Belg. des Chim. **17**, 253, 269. — [6]) Österr. Chemikerzeit. **6**, 562; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 321.

Brom; Terpentinöle selbst verbrauchten in 0,5 %iger Lsg. 1,87 bis 1,98 g Br für 1 ccm. *Kw.*

Friedrich Eschbaum. Über den Nachweis von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten[1]). — Prüfung auf Aceton nach Legal mit Nitroprussidnatrium, NaOH und Essigsäure; Violett- und Rotfärbung. *Kw.*

Bier. — Valentin Lapp in Leipzig. Verfahren zur Würzegewinnung aus Maische, welche aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmaischung beider Bestandteile hergestellt ist. [D. R.-P. Nr. 148974][2]). — Von der aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmaischung beider Bestandteile hergestellten Maische zieht man vor der Abmaischung eine Lautermaische, zerlegt durch Filtration den Rest in klare Würze und feste Bestandteile, kocht das Gemisch letzterer mit der ungeklärten Lautermaische und filtriert. Die so erhaltene klare, aber noch stärkehaltige Würze wird mit der zuerst gewonnenen klaren, diastasehaltigen Würze abgemaischt, um sie vollständig zu verzuckern und schließlich zu kochen. *Oett.*

Richard Kubessa in Kalk bei Köln a. Rh. Brauverfahren für in Gries, Mehl und Hülsen zerlegtes Malz. [D. R.-P. Nr. 151144][3]). — Man maischt den Gries besonders ein und verzuckert und kocht die Maische. Dann setzt man die gesondert hergestellte und gekochte Malzmehlmaische in einem Wurf zu, so daß eine Verzuckerungstemperatur von 75° erreicht wird. Hierauf setzt man den wäss. Hülsenextrakt zu, hält die Mischung kurze Zeit bei 75°, erhitzt dann eventuell auf 93° und läutert durch die extrahierten Hülsen ab. *Sd.*

Ed. Riemenschneider in Einbeck. Herstellung von süßem Malzbier. [D. R.-P. Nr. 150067][4]). — Das zum Abziehen fertige Bier wird mit Zucker versetzt und auf 38 bis 42° (im Winter) oder auf 48 bis 53° (im Sommer) erwärmt, umgerührt und sofort auf Flaschen oder Fässer gezogen. *Oett.*

Mühlenbauanstalt und Maschinenfabrik vorm. Gebrüder Seck in Dresden-A. Verfahren zur Herstellung dunklen Bieres mittels enthülsten Farbmalzes. [D. R.-P. Nr. 152736][5]). — Man gewinnt ein schmackhafteres *Bier*, wenn man dem gebräuchlichen Malzschrot oder Malzmehl beim Maischen hülsenfreies Farbmalzschrot beimengt. *Sd.*

Joseph Schneible in Borough of Manhartan, New York. Verfahren zur Behandlung von Bier und anderen aus Malz mittels Gärung hergestellten Getränken nach der Vollendung der ersten Gärung. [D. R.-P. Nr. 147546][6]). — Man läßt das direkt nach Vollendung der ersten Gärung gekühlte, mit frischen Gärungsgasen gesättigte Bier ruhig liegen, um durch die Wirkung der absorbierten Gase das Bier schnell alt zu machen, das Gerinnen der Eiweißstoffe zu erleichtern. Dadurch wird in kürzerer Zeit als bisher ein sehr haltbares und marktfähiges Prod. erhalten. *Oett.*

---

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 14, 133—135; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1286. — [2]) Patentbl. 25, 395. — [3]) Daselbst, S. 1157. — [4]) Daselbst, S. 648. — [5]) Daselbst, S. 1157. — [6]) Daselbst, S. 279.

H. Seyffert. Beobachtungen über Bier und Metalle[1]). — Nach des Vfs. Untersuchungen darf *Bier* niemals in Berührung kommen mit Eisen und verzinntem Eisen, auch Kupfer und Messing sind möglichst fern zu halten. Nur gut verzinntes Kupfer oder Messing ist zulässig und auch nur, nachdem die daraus hergestellten Filterteile mindestens 24 Stunden mit Bierresten vorbehandelt sind, wodurch sie einen vor weiteren Zinntrübungen schützenden und daher beim Reinigen nicht zu entfernenden Überzug erhalten. Für denselben nimmt Vf. eine ähnliche Zusammensetzung an, wie sie der durch Zinnchlorid im Bier entstehende aus Zinn, Phosphorsäure und Eiweiß bestehende Niederschlag besitzt. Zum chemischen, anscheinend quantitativen Nachweis der Zinntrübung macht Vf. 1000 g Bier mit Na_2CO_3 schwach alkalisch, erwärmt auf 60°, bringt die hierbei entstehende Fällung auf ein Filter, trocknet und verascht. Für die Zinntrübung sind wahrscheinlich diejenigen Biere am empfänglichsten, die viel durch Zinnchlorid fällbare Proteïnsubstanzen enthalten. *C.*

J. Brand. Verhalten des Bieres zu Metallen[2]). — Zum Nachweis des Eisens im Bier, bezüglich dessen eisenlösender Eigenschaften des Vfs. frühere Beobachtungen durch die Untersuchungen von Seyffert[3]) bestätigt worden sind, empfiehlt Vf. besonders bei dunklen Bieren, nicht wie Seyffert die Rk. mit Ferro- und Ferricyankalium in salzsaurer Lsg., sondern nach voraufgegangener Oxydation der etwa vorhandenen Fe-Oxydulverbb. mit einigen Tropfen Br.-W. mittels Rhodankalium und Ausschütteln mit Ä. anzustellen. Eisenblech ruft innerhalb einer Stunde im Bier Trübungen hervor, während verzinntes Eisenblech keine Veränderungen bewirkt. Sonach sind die Schäden, die Zinn bzw. die Verzinnung dem Bier zufügen können, geringfügig gegenüber denen, die Eisen, besonders durch geschmackliche Verschlechterung, hervorzurufen vermag. *C.*

Carl Sellenscheidt. Bierfiltration[4]). — Metalltrübungen entstehen im Bier teils durch chemische Einw. der Metalle auf das Bier, teils durch elektrolytische Prozesse. Junge und CO_2-reiche Biere trüben sich leicht; geeignet für die Herstellung von Filtern ist besonders Cu und versilberter Rotguß, ungeeignet sind Zn und Pb; frei von elektrolytischen Ausscheidungen sind nur Sn-Filter. ***Kw.***

F. Schönfeld. Eiweißtrübung im Bier durch Metalle[5]). — Entgegen Sellenscheidts Angaben wirkt nach den Versuchen des Vfs. gerade Sn besonders stark trübend, auch wenn Pb-freies Metall verwendet wird (vgl. das vorige Ref.). ***Kw.***

Dinklage. Beobachtungen über Zinntrübung im Biere[6]). — Helles Bier wird durch Sn leichter getrübt als dunkles, der CO_2-Gehalt hat nur geringen Einfluß auf die Trübung. Die Verfahren der Verzinnung sind ohne Einfluß auf die Biertrübung. ***Kw.***

---

[1]) Wochenschr. Brauerei **21**, 398—400; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 572—573. — [2]) Zeitschr. ges. Brauw. **27**, 713—716; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1441. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Wochenschr. Brauerei **21**, 144—145; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1465. — [5]) Wochenschr. Brauerei **21**, 133—135; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1465—1466. — [6]) Zeitschr. ges. Brauw. **27**, 209—210; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1466.

O. Mohr. Kohlensäurebindung, Viscosität und Schaumhaltigkeit[1]). — Vf. untersuchte den Einfluß verschiedener *Bierbestandteile* auf die Viscosität, da eine hohe Viscosität die Haltbarkeit der Suspension, in der die CO_2 im Bier enthalten ist, erhöht und eine gute Bindung der CO_2 bewirkt. Bei Anwendung des Ostwaldschen Viscosimeters nahm die Viscosität von Alkohollsgg. bei steigendem Alkoholgehalt ab bis zu einem Maximum bei etwa 46 Gew.-Proz. A. Bei dieser Konz., bei der die Auslaufszeit, auf W. = 100 bezogen, auf das Dreifache gestiegen ist, liegt anscheinend eine chem. Verb. von A. mit W. (vielleicht $C_2H_5OH + 3H_2O$) vor. Die Methode ist annäherungsweise alkoholometrisch verwertbar. Die Viscosität der Alkohol-Wassermischungen hat Vf. tabellarisch zusammengestellt. Die Viscosität wird durch Dextrin sehr erheblich, durch Maltose und Glycerin viel schwächer und noch geringer durch Mineralstoffe beeinflußt, wobei sich eigentümliche Unterschiede zwischen den Kalium- und den Natriumsalzen zeigten, auch waren KCl-Lsgg. weniger viscos als W. Aus Verss. mit Kaseïn, Pepton und Asparagin war zu schließen, daß die Viscosität der Eiweißstoffe mit deren Abbau stark abnimmt. Da nun für die Viscosität eines Bieres ausschließlich dessen A.- und Extraktgehalt maßgebend sind, letzterer die Viscosität jedoch viel stärker steigert als ersterer, so ist, besonders bei Verwendung von niedrig konz. Stammwürzen, ein niederer Vergärungsgrad empfehlenswert, um viscose Biere mit guter CO_2-Haltung zu erzielen. *C.*

Th. Langer. Kohlensäure im Biere[2]). — Mit 1° Temperaturzunahme sinkt der CO_2-Gehalt von *Bier* um rund 50 ccm im Liter, durch Drucksteigerung um 31 mm Hg läßt sich dieser Betrag CO_2 wieder lösen. Absoluter A. löst 2,5 mal so viel CO_2 wie W., verd. A. jedoch weniger als W. Bier löst mehr CO_2 als W., wie die Versuchsergebnisse zeigen; wahrscheinlich bilden sich organische Verbb. der CO_2 mit dem Extrakt; letzteres wird von Mohr bestritten. *Kw.*

G. Bode. Eine einfache Methode der Kohlensäurebestimmung im Flaschenbier[3]). — Das Entweichen der CO_2 bewirkt Vf. durch Hineinwerfen von drei erbsengroßen Bimssteinstückchen in die mit Dreikugelapparat und Meißl-Rommelschem Schwefelsäureverschluß versehene, genau gewogene Flasche und nachfolgendes $^1/_4$ std. Erhitzen im Wasserbade. Die bei dieser Arbeitsweise im Bier zurückbleibende CO_2-Menge wurde zu 0,034 bis 0,041 Proz. ermittelt und ist zu dem durch Gewichtsabnahme gefundenen CO_2-Gehalt hinzu zu addieren. *C.*

Paul Lehmann und Hermann Stadlinger. Hilfstabellen zur raschen Berechnung des ursprünglichen Extraktgehaltes der Bierwürze nach der Formel $e = \frac{100(E + 2{,}0665\,A)}{100 + 1{,}0665\,A}$[4]). — Vff. haben die für die Berechnung des ursprünglichen Extraktgehaltes der *Bierwürze* geltende Formel, wie folgt, umgeformt: $e = E\frac{100}{100 + 1{,}0665\,A} + \frac{206{,}65\,A}{100 + 1{,}0665\,A}$, worin E den Extraktgehalt, A den A.-Gehalt des Bieres bedeutet, sodann

[1]) Wochenschr. Brauerei 21, 363—368; Ref. Chem. Centr. 75, II, 840. — [2]) Zeitschr. ges. Brauw. 27, 307—311; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1583. — [3]) Wochenschr. Brauerei 21, 510—513; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1769. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 679—687.

die Werte $\frac{100}{100 + 1{,}0665\,A} = A_\alpha$ und $\frac{206{,}65\,A}{100 + 1{,}0665\,A} = A_\beta$ für A-Gehalte von 1,5 bis 5 Proz. berechnet und in einer Tabelle vereinigt. Demnach bedarf es zur Ermittelung des ursprünglichen Extraktgehaltes der Würze nur einer Multiplikation der Extraktgewichtsprozz. des Bieres mit dem der Tabelle zu entnehmenden Wert von (A_α) und einer Addition des gefundenen Prod. zu dem gleichfalls der Tabelle zu entnehmenden Wert von (A_β). *C.*

Äther und Ester.

L. Henry. Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen [1]). — Von den 9 theoretisch denkbaren Methylsubstitutionsprodd. des Dimethyläthers sind bisher erst 5 bekannt gewesen. Vf. ist bemüht gewesen, die 4 fehlenden Substitutionsprodd. zu ergänzen. Bei diesen Versuchen konnten 3 gewonnen werden, nämlich: Methylisopropyl-, Methyltertiärbutyl- und Isopropyltertiärbutyläther. Dagegen gelang die Herstellung des hexamethylierten Dimethyloxydes, $(CH_3)_3C.O.C(CH_3)_3$, bisher nicht. *Methylisopropyläther*, $CH_3.O.CH(CH_3)_2$, entsteht, wenn Na-Isopropylat mit $CH_3.J$ erhitzt wird. Farblose, angenehm riechende Fl. $Sdp._{777} = 32{,}5^0$, $D.^{20}_{20} = 0{,}7347$, $n_D^{20} = 1{,}357\,56$. — *Methyltertiärbutyläther*, $CH_3.O.C(CH_3)_3$, wird erhalten beim Erhitzen auf 100° von Tertiärbutylbromid mit 33%iger Lsg. von $NH(CH_3)_2$, in $CH_3.OH$ gelöst, oder aus Na-Tertiärbutylat und CH_3J. Farblose, pfefferartig riechende Fl. Unl. in W. $Sdp._{764} = 54$ bis 55°, $D.^{20} = 0{,}7578$, $n_D^{20} = 1{,}375\,66$. Das *Tertiärbutylbromid*, $(CH_3)_3CBr$, wird durch Sättigen von Tertiärbutylalkohol mit HBr gewonnen. Sdp. 72°. *Isopropyltertiärbutyläther*, $(CH_3)_2CH.O.C(CH_3)_3$, aus Tertiärbutylchlorid und Isopropylalkohol bei Ggw. von Pyridin bei 100° erhalten oder durch Erhitzen von 1 Mol. Tertiärbutylalkohol mit 2 Moll. Isopropylalkohol und wenig konz. H_2SO_4 im Rohr auf 100°. Farblose Fl. Unl. in W. $Sdp._{768} = 75$ bis 76°. $D.^{20} = 0{,}7734$, $n_D^{20} = 1{,}3858$. Der *Äthyltertiärbutyläther*, $C_2H_5.O.C(CH_3)_3$, wurde schon von Reboul erhalten aus Tertiärbutylbromid und absolutem Äthylalkohol bei Ggw. von Triäthylamin. Reboul gibt den Sdp. zu 68 bis 69° an. Mamontoff hat den Ä. aus Äthylalkohol und tertiärem Butylalkohol bei Ggw. von H_2SO_4 erhalten. Er gibt den Sdp. bei 73° an. Vf. hat letztere Methode wiederholt und den Sdp. 70° gefunden. $D.^{20} = 0{,}7519$. $n_D^{20} = 1{,}3794$. Zum Schluß bespricht Vf. die bei den Methylderivaten des Methyläthers beobachteten Siedepunktsregelmäßigkeiten. ***Bsch.***

J. Hamonet. Darstellung der Äther mit Hilfe der Magnesiumverbindungen und der halogensubstituierten Methyläther $XCH_2.OR$ [2]). — In analoger Weise, wie die Organozinkverbb. auf die halogensubstituierten Methyläther $RO.CH_2X$ unter Bildung von Äthern der allgemeinen Formel $RCH_2.O.R$ reagieren, wirken auch die Organo-

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 324—342; Belg. Acad. Bull. 1904, S. 42—63. — [2]) Compt. rend. **138**, 813—814.

magnesiumverbb. auf dieselben ein: $RgMgX + XCH_2.OR = MgX_2 - RCH_2.OR$. Die halogensubstituierten Methyläther, XCH_2OR, entstehen leicht, wenn man Halogenwasserstoff auf äquimolekulare Mengen von A. und 40%igem Formaldehyd nach Henry einwirken läßt, doch empfiehlt Vf., die Br- und J-Äther durch Behandlung der Chloräther mit HBr bzw. HJ herzustellen. Die J- und Br-Äther reagieren leichter als die Cl-Äther. Am besten wendet man die Br-Äther an, da diese eine größere Beständigkeit zeigen als die J-Äther. Vf. hat Bromdimethyläther, CH_3OCH_2Br, und Brommethylamyläther, $BrCH_2OC_5H_{11}$, $Sdp._{18}$ = 74 bis 76°, einerseits und Äthyl-, Phenyl- und Benzylmagnesiumbromid bzw. -chlorid andererseits aufeinander einwirken lassen. Die Ausbeuten sind bei den acyklischen Verbb. meist besser (60 bis 65 Proz.) als bei den aromatischen. *Amylpropyläther*, $C_5H_{11}.OC_3H_7$, Sdp. 130°. *Benzylmethyläther*, $C_6H_5.CH_2.OCH_3$, Sdp. 170°. *Phenyläthylmethyläther*, $C_6H_5CH_2CH_2.OCH_3$, Sdp. 189 bis 190°. *Bsch.*

J. Hamonet. Halogenäther, $RO(CH_2)^nX$, ihre Magnesiumverbindungen, $RO(CH_2)^nMgX$, und neue Synthesen in der Reihe des Tetramethylens [1]). — Gasförmige HCl wirkt auf *Butandioldiamyläther*, $C_5H_{11}OCH_2.CH_2CH_2CH_2.OC_5H_{11}$, fast gar nicht ein. HJ führt diesen Ä. fast vollständig in $C_5H_{11}J$ und $J.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.J$ über. HBr aber reagiert, wenn man Temperaturerhöhung vermeidet und auf 1 Mol. des Ä. nur 2 Moll. HBr einwirken läßt, nur mit *einer* Äthergruppe im Sinne folgender Gleichung: $C_5H_{11}O(CH_2)_4OC_5H_{11} + 2HBr = H_2O + C_5H_{11}Br + C_5H_{11}O(CH_2)_4Br$, unter Bildung des entsprechenden Bromäthers. In ähnlicher Weise vollzieht sich die Rk. beim *Pentandiol-1,5-* und *Hexandiol-2,5-diamyläther.* — *Tetramethylenbromamylin*, $C_5H_{11}O.(CH_2)_4Br$. Farblose Fl., $Sdp._{16}$ = 114 bis 115°, $D.^{18}$ = 1,14. *Tetramethylenjodamylin*, $C_5H_{11}O(CH_2)_4J$, aus der Br-Verb. und NaJ in alkoh. Lsg. erhalten. Schwach gefärbte Fl., $Sdp._{16}$ = 128 bis 129°, $D.^{18}$ = 1,523. Die Magnesiumverbb. dieser Halogenäther entstehen auf bekannte Weise in absoluter äther. Lsg. durch Einw. von Mg. Läßt man auf diese Magnesiumverbb. die Halogenmethyläther XCH_2OR [2]) einwirken, so erhält man diprimäre Glycole. Aus Methylenbromamylin, $BrCH_2O.C_5H_{11}$, und der Mg-Verb. des Trimethylenjodamylins, $C_5H_{11}O(CH_2)_3MgJ$, entsteht *Butandioldiamyläther* und aus Bromdimethyläther und der gleichen Mg-Verb. *Butandioldimethyläther*, $CH_3.O(CH_2)_4O.CH_3$. Bewegliche Fl., $Sdp._{760}$ = 132 bis 133°, $D.^{18}$ = 0,859. Auf gleiche Weise entsteht aus Methylenbromamylin und der Mg-Verb. des Tetramethylenbromamylins, $C_5H_{11}O(CH_2)_4MgBr$, *Pentandiol-1,5-diamyläther*. dessen Eigenschaften noch nicht festgestellt sind. *Bsch.*

M. Descudé. Über eine neue Klasse von Äthern [3]). — Coops gibt an, daß durch Einw. von HCl auf eine wäss. Lsg. von Formaldehyd und Behandlung des Reaktionsprod. mit A. *Dioxyäthyldimethyläther*, $C_2H_5.O.CH_2.O.CH_2.O.C_2H_5$, vom Sdp. 102 bis 106° und D. = 0,864 entsteht [4]). Vf. hat gefunden, daß, wenn A. im Überschuß vorhanden ist, sich ein Gemisch von *Chloräthyl* und *Diäthylformal* und nicht die

[1]) Compt. rend. **138**, 975—977. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Compt. rend. **138**, 1703—1705. — [4]) Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 284 (1901).

oben angegebene Verb. bildet. Jene, vom Vf. *Dioxyäthyldimethylenäther* genannte Verb. wurde durch Einw. von Natriumäthylat auf s-Dichlormethyläther erhalten, $ClCH_2 . O . CH_2Cl + 2 C_2H_5ONa = 2 NaCl + C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . C_2H_5$. Ausbeute 25 Proz. Farblose Fl. von angenehmem Geruch, Sdp. 140°, $D._4^{25} = 0{,}90781$, $n_D = 1{,}38732$. In chemischer Beziehung nähert sich die Verb. den Acetalen. Durch Säuren wird sie in A. und Formaldehyd aufgespalten, durch Alkalien aber selbst in der Siedehitze nicht angegriffen. — Die übrigen Alkoholate reagieren ebenfalls auf den s-Dichlormethyläther, aber bei den höheren Alkoholaten tritt schon bei der Dest. des Rohprod. Zers. unter fast ausschließlicher Bildung des korrespondierenden Formals ein. Bei Einw. von Natriummethylat bildet sich dagegen kein Formal, sondern *Dioxymethyldimethylenäther*, Sdp. 106 bis 108°, $D._{20}^{20} = 0{,}959$. Dieser Äther explodiert, mit O gemischt, bei Rotglut heftig, während das Äthylderivat weniger explosiv ist. *Bsch.*

J. B. Cohen und J. Gatecliff. Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs: Verbindungen der Äther mit Salpetersäure [1]). — Als man die bei der Oxydation substituierter Toluole mittels HNO_3 erhaltenen Prodd. mit gewöhnlichem Ä. ausschüttelte, zeigte sich, daß nach dem Entwässern und Vertreiben des Ä. auf dem Wasserbade eine geringe Menge einer gelben Fl. zurückblieb. War die Fl. stärker erhitzt, so verpuffte sie zuweilen unter Entw. nitroser Dämpfe. Die Fl. bildet sich durch Einw. von HNO_3 auf Ä. und verhält sich quantitativ wie ein Gemisch beider Substanzen. Bringt man sie in starke H_2SO_4, so wird Stickoxyd entwickelt, ebenso wenn man starke HNO_3 zu einem Gemisch von Äthyläther und konz. H_2SO_4 bringt. Die Fl. verhält sich Phenol, Benzol und Anilin gegenüber wie HNO_3. Es konnten aus *Äthyl-* und *Propyläther* Verbb. der Formeln $(C_2H_5)_2O . HNO_3$ und $(C_3H_7)_2O . HNO_3$ erhalten werden. *Amyläther* und verd. HNO_3 wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander ein, auch *Hydrochinondimethyläther* reagiert nicht. *Bsch.*

M. Descudé. Über das symmetrische Dichlormethyloxyd [2]). — Wirkt 1 Mol. PCl_3 in Ggw. von etwas $ZnCl_2$ auf 3 Moll. Trioxymethylen ein, so erhält man ohne Gewichtsveränderung eine sirupöse Fl., aus der man durch Destillation im Vakuum reinen *sym-Dichlormethyläther*, $ClCH_2OCH_2Cl$, Sdp. 102 bis 105°, in guter Ausbeute gewinnen kann. HCl wirkt in keiner Weise auf trockenes Trioxymethylen ein, während nach Henry sich bei Einw. von trockenem HBr auf Trioxymethylen leicht der entsprechende *Bromäther*, $BrCH_2OCH_2 . Br$, bildet. Trägt man allmählich und unter Kühlung PCl_3 in eine wäss. 40%ige Formaldehydlsg., und zwar 1 Mol. PCl_3 auf 3 Moll. CH_2O ein, so reagiert die gebildete HCl auf den Formaldehyd, und es entstehen zwei Schichten, von denen die obere das bereits von Lösekann, Coops und Litterscheid durch Sättigen einer konz. Formaldehydlsg. mit HCl erhaltene Prod. ist. Dasselbe besteht nach Vf. aus einem Gemisch von Molekularverbb. der Formel $p(CH_2O) + q(HCl)$, in denen, wie im Chlorhydrat des Methyloxydes von Friedel, der O 4 wertig sein muß. Die Zus. des

[1]) Chem. News 90, 265. — [2]) Compt. rend. 138, 1110—1112.

Prod. $4\,CH_2O + 3\,HCl$ entspräche dann der Formel: $CH_2 . O(HCl) . CH_2 . O(HCl) . CH_2 . O(HCl) . CH_2O$. *Bsch.*

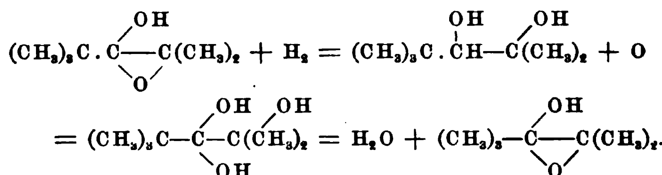
F. M. Litterscheid und K. Thimme. Einige Reaktionen der Chlormethylalkyläther [1]). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit [2]) wurden einige Rkk. ausgeführt, einmal um die bei Einw. von HCl auf Formaldehydlsg. gefundenen *Mono-* und *Dichlormethyläther* zu identifizieren, andererseits, um das Verhalten dieser Äther stickstoffhaltigen Basen gegenüber zu studieren. — I. *Monochlormethyläther.* Betreffs Darst. dieser Verb. vervollständigen Vff. ihre früheren Angaben [3]) dahin, daß sie zur Erzielung besserer Ausbeuten das Trioxymethylen mit methylalkoh. HCl übergießen und unter Rühren HCl einleiten. Der gleichen Modifikation hat sich auch Wedekind einer Privatmitteilung zufolge bedient. Das Additionsprod. aus *Chlormethyläther* und *Trimethylamin*, $CH_3O . CH_2{-}N{\equiv}(CH_3)_3 . Cl$, sowie das *Platindoppelsalz*, $[CH_3 . O . CH_2{-}N{\equiv}(CH_3)_3Cl]PtCl_4$, wurden schon früher [4]) erwähnt. Bei Anwendung von synthetischem Material wurde das gleiche Additionsprod. erhalten. Das Additionsprod. gibt mit *Natriumpikrat* eine gut kristallisierende Verb. $CH_3 . O . CH_2N(CH_3)_3 . OC_6H_2(NO_2)_3$. Dunkelgelbe Nadeln, Smp. 198°. *Chlormethyläther* und *Pyridin* bilden in äth. Lsg. ein Additionsprod., welches in Form des *Hg-Salzes*, $C_6H_5NClCH_2O . CH_3 . HgCl_2$, abgeschieden werden konnte. Kompakte, viereckige Tafeln, Smp. 91°. Läßt man Chlormethyläther auf Pyridin ohne Verdünnungsmittel einwirken, so wird *Pyridinchlorid* und kein Additionsprodukt gebildet. Hemmelmayr [5]) will aus dem Lösekannschen *Chlormethylalkohol*, der in Wirklichkeit Chlormethyläther war [6]), und reinem *Pyridin* ein Additionsprod. erhalten haben, was auf einem Irrtum beruhen muß. *Chlormethyläther* und *Chinolin* geben, am besten in Chlf.-Lsg., ein Additionsprod., dessen *Pt-* und *Au-Salz* dargestellt wurden, $(C_9H_7NClCH_2 . OCH_3)_2PtCl_4$, rhombische Tafeln, Smp. 232 bis 234°; $C_9H_7N . ClCH_2 . OCH_3 . AuCl_3$, goldgelbe, rhombische Tafeln, Smp. 126 bis 127°. *Chlormethyläther* und *Strychnin*, $C_{21}H_{22}O_2N_2 . Cl . CH_2 . OCH_3$, blätterige Kristalle aus Chlf. und Ä.; *Pt-Salz*, $(C_{21}H_{22}O_2N_2 . ClCH_2 . OCH_3)_2PtCl_4$, bräunliche Kristalle; *Au-Salz*, $C_{21}H_{22}O_2N_2 . ClCH_2 . OCH_3 . AuCl_3$, Nadeln vom Smp. 193°. *Chlormethyläther* und *Narcotin*, $C_{22}H_{13}O_7N . ClCH_2 . OCH_3$, Blättchen, Smp. 210° unter Zers. *Chlormethyläther* und *Hexamethylentetramin*, $(CH_2)_6N_4 . ClCH_2 . OCH_3$, gibt mit $AuCl_3$ unter Zers. *Hexamethylentetramingoldchlorid*, $(CH_2)_6N_4 . HCl . AuCl_3$, goldgelbe Nadeln, Smp. 192°. *Chlormethyläther* und *Cytisin*: Additionsprod. Au-Salz, $C_{11}H_{14}N_2O . ClCH_2O . CH_3 . AuCl_3$, Kristalle vom Smp. 202° unter Zers. *Chlormethyläther* und *Dimethylamin*: Das *Au-Salz* des zerfließlichen Additionsprod. ist $[N(CH_2OCH_3)_2(CH_3)_2Cl]AuAl_3$, Blättchen vom Smp. 86 bis 88°. Es ist nicht das Salz eines einfachen Additionsprod., sondern einer quaternären Base aus 1 Mol. Dimethylamin und 2 Moll. Chlormethyläther. Durch Einw. von $PtCl_4$ entsteht

---

[1]) Ann. Chem. **334**, 49—67. — [2]) Daselbst, S. 1—49. — [3]) Daselbst **330**, 108; JB. f. 1903, S. 784 f. — [4]) Ann. Chem. **334**, 1—49. — [5]) Monatsh. Chem. **12**, 533; JB. f. 1891, S. 846. — [6]) Vgl. Ann. Chem. **334**, 1—49.

aus dem Au-Salz das entsprechende *Pt-Salz*, $[N(CH_2.OCH_3)_2(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, rhombische Tafeln, Smp. 197°. Versetzt man dagegen wäss. Lsgg. des Additionsprod. aus *Chlormethyläther* und *Dimethylamin* mit $PtCl_4$, so entstehen verschiedene Prodd. von wechselnder Zus. — II. *Chlormethyläthyläther* reagiert wie *Chlordimethyläther* auf organische Basen. Mit *Trimethylamin* in äth. Lsg. entsteht ein kristallinisches Additionsprod. mit etwas höherem Cl-Gehalt als dem berechneten, welches mit $PtCl_4$ ein gelbes Salz vom Smp. 226° liefert. Dasselbe besteht aus dem *Pt-Salz des Additionsprod.* und *Trimethylaminplatinchlorid*. $[N(CH_2OC_2H_5)(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4 + [N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$. Mit $AuCl_3$, an Stelle von $PtCl_4$, wurde das Au-Salz, $[N(CH_2O.C_2H_5)(CH_3)_3Cl]AuCl_3$, erhalten. Blättchen, Smp. 139°. Mit *Pyridin* gibt *Chlormethyläthyläther* ein Additionsprod. von etwas zu hohem Cl-Gehalt. Es wurden mit demselben folgende Salze erzeugt: *Pt-Salz*, $(C_5H_5N.Cl.CH_2.OC_2H_5)_2PtCl_4$, Tafeln, Smp. 178°. *Au-Salz*, $C_5H_5N.ClCH_2OC_2H_5.AuCl_3$. Nadelige Blättchen, Smp. 87 bis 88°. — III. *Dichlormethyläther* wurde mit *Chinolin* zur Rk. gebracht. Das *direkte Additionsprod.* besitzt die Zus. $[C_9H_7N.ClCH_2]_2O$. Das *Pt-Salz*, $[(C_9H_7N.ClCH_2)_2O]_2PtCl_4$, bildet Nadeln vom Smp. 232°; *Au-Salz*, $[(C_9H_7N.Cl.CH_2)_2O]AuCl_3$, Nadeln, bis 250° unschmelzbar. Die Additionsprodd. des Dichlormethyläthers sind im allgemeinen beständiger als die entsprechenden Verbb. des Chlormethyläthers. *Bsch.*

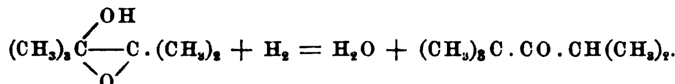
N. Prilejajew. Über Oxoctenol[1]). — Für das *Oxoctenol*, welches ein Derivat des Dimethyltertiärbutyläthylens, $(CH_3)_3C{-}CH{=}C(CH_3)_2$, ist. war bis jetzt zwischen den zwei Formeln, der eines Oxyketons, $(CH_3)_3C.CO{-}C(OH)(CH_3)_2$, und eines Oxyds, $(CH_3)_3C(OH){-}C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke), schwer zu entscheiden gewesen. Vf. vermutete, daß das Oxoctenol sich durch Oxydation des ihm entsprechenden Glycols gebildet hat und reduzierte daher das Oxoctenol mit Na und A., wobei er in der Tat das Glycol. $C_8H_{18}O_2$, Sdp.$_{744,8}$ 201 bis 202,5°, Smp. 64,5 bis 65°, gut ausgebildete Prismen, nach Campher riechend, erhielt. Es gibt ein *Diacetylderivat*, $C_{12}H_{22}O_4$, Sdp.$_{18}$ 122 bis 123°, schweres Öl, dem aber etwas Monoacetylderivat beigemischt zu sein scheint. Durch Oxydation geht das Glycol in Oxoctenol über. Es könnte daher der Vorgang der Reduktion und Oxydation unter Zugrundelegung der Oxydformel folgendermaßen formuliert werden:



Bei den Versuchen, im Oxoctenol eine CO-Gruppe nachzuweisen, durch NH_2OH, $N_2H_4.H_2O$, Semicarbazid, Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin, wurde das Oxoctenol immer unverändert zurückerhalten. Dagegen glaubte der Vf. darin einen Beweis für die Ketonnatur des

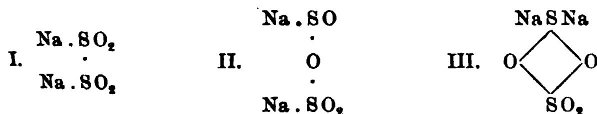
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 872—881.

Oxoctenols gefunden zu haben, daß er beim Destillieren von Oxoctenol mit wasserfreier Oxalsäure aus der Fraktion $Sdp._{754}$ 137 bis 139° ein ungesättigtes Keton, $C_8H_{14}O$, isolierte, dessen Struktur wahrscheinlich $(CH_3)_3C.CO.C\lessdot{}^{CH_2}_{CH_3}$ ist, welches ein *Carbazon*, Smp. 151,5 bis 152,5°, und bei der Oxydation, wie zu erwarten war, Trimethylessigsäure neben Essig- und Ameisensäure gibt. Da aber diese Wasserabspaltung in stark saurer Lsg. stattfand, welche Isomerisation hervorrufen kann, und das Oxoctenol gar keine CO-Rk. gab, wurden die Prodd. der Reduktion des Oxoctenols nochmals genauer untersucht, da es nicht ausgeschlossen war, daß dabei neben der Glycolbildung noch die Rk. stattfindet



Es gelang nun, aus den Reduktionsprodd. ein Semicarbazon zu isolieren, welches nach dem Umkristallisieren aus A. den Smp. 185,5 bis 186,5° hatte und dessen Analysen auf die Formel eines Oxyketonderivats, $C_9H_{19}O_2N_3$, stimmten. Dadurch wurde bewiesen, daß bei der Reduktion des Oxoctenols durch Isomerisation ein Oxyketon, $(CH_3)_3C.CO.C(OH).(CH_3)_2$, entsteht. Die Hydroxydformel des Oxoctenols kann daher als endgültig festgestellt betrachtet werden. Durch Erwärmen mit alkoh. NaOH wurde es, analog manchen Aldehyden unter der Einw. von Alkalien, in das Glycol und Oxyketon verwandelt, welches letztere sich zum großen Teil weiter kondensierte. *Lw.*

A. Binz. Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Natriumhydrosulfit[1]). — Erwärmt man festes Natriumhydrosulfit mit der Hälfte seines Gew. Dimethylsulfat einige Minuten auf 70° und extrahiert dann mit siedendem A., so scheiden sich aus dem Lösungsmittel Kristalle aus, die aus *methylthioschwefelsaurem Na* bestehen. Die Entstehung dieses Salzes ist darauf zurückzuführen, daß Natriumhydrosulfit sich in Thiosulfat und Pyrosulfit spaltet, entsprechend der Gleichung $2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$. Dimethylsulfat wirkt auf Thiosulfat veresternd. Wird das Erhitzen von Natriumhydrosulfit mit Dimethylsulfat unter Rückfluß bei 70° und darüber fortgesetzt, so entweichen SO_2 und ein übelriechendes Öl, welches *Methylsulfid* und *-disulfid* enthält; bei 200° tritt ein großkristallinisches Sublimat auf, welches *Dimethylsulfon* ist. Kristalle aus Ä., Smp. 110°. Die Hauptmenge des Hydrosulfits verwandelt sich bei dieser Rk. in Thiosulfat und Pyrosulfit. Zu keinem dieser Körper steht Dimethylsulfon in Beziehung, wohl aber kann man sich vorstellen, daß Hydrosulfit verestert wird, und daß der Ester weiter zerfällt: $(CH_3)_2S_2O_4 = SO_2 + (CH_3)_2SO_2$. Danach sind für *Natriumhydrosulfit* folgende Strukturbilder denkbar:



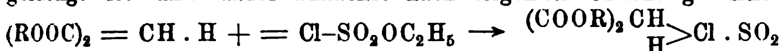
[1]) Ber. 37, 3549—3550.

Formel I ist unwahrscheinlich gemacht durch den Einwand[1]), daß ein derartiger Körper bei der Oxydation Dithionat geben müßte; es bildet sich aber tatsächlich Pyrosulfit und bei Ggw. von H_2O Bisulfit. Die Formel I erklärt ferner nicht die Leichtigkeit, mit der sich Hydrosulfit zu Thiosulfat und Pyrosulfit umlagert. Diesen Verhältnissen entsprechen nur die Konfigurationen II und III, und inwieweit diese Berechtigung haben, soll durch weitere Versuche geprüft werden. *Bsch.*

O. W. Willcox. Über die Reaktionen des Äthylchlorsulfonats[2]). — In früheren Arbeiten[3]) ist gezeigt worden, daß *Chlorsulfonsäureäthylester* bei Einw. auf Natriumalkoholate und Anilin als *Alkylierungsmittel* dienen kann. Vf. hat diese Arbeiten fortgesetzt und die Annahme Bushongs, daß Chlorsulfonsäureäthylester im Sinne der Gleichung: $CH_3CH_2OSO_2Cl \rightleftarrows CH_3CH = + H.OSO_2Cl$ zu Äthyliden und Chlorsulfonsäure dissoziiert wird, experimentell bestätigt. C_2H_5Cl dissoziiert erst bei 550° zu Äthylen + HCl, wogegen bei Chlorsulfonsäureäthylester schon bei 160° Dissoziation eintritt. Diese Verb. ist also. wie Diäthylsulfat, ein Alkylierungsmittel und energischer als Alkylhaloide. Sie reagiert z. B. mit NH_3 schon bei 0° energisch unter Bildung von di-, tri- und tetraalkyliertem NH_4Cl, während Alkylhaloide unter gleichen Bedingungen nur sehr langsam einwirken. Ferner wurde bewiesen, daß *Chlorsulfonsäure*, das andere Prod. der Dissoziation. weiter zu SO_3 und HCl, gemäß der Gleichung: $ClSO_2OH = O_2S:O + HCl$ gespalten wird. SO_3 und HCl wirken schon bei 170° und bei Ggw. katalytischer Agenzien schon bei 70° aufeinander ein nach folgender Gleichung: $2SO_3 + 2HCl = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$, weshalb der Dissoziationspunkt nicht genau bestimmt werden konnte. Er liegt nach Vfs. Annahme aber nicht über 250°. Bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert Chlorsulfonsäure teilweise in SO_3 und HCl, weshalb bei Einw. dieser Verb. auf Dimethylanilin in Chlf. bei 0° quantitativ *Dimethylanilinsulfurtrioxyd*, $C_6H_5N(CH_3)_2.SO_3$, und *Dimethylanilinhydrochlorid*, $C_6H_5N(CH_3)_2.HCl$, gebildet werden. Die Rkk. des Chlorsulfonsäureesters mit NH_3, Aminen, Alkoholen, Phenolen und deren Salzen beruhen daher auf der partiellen Dissoziation in $CH_3CH=$, SO_3 und HCl. Die Rkk. des Chlorsulfonsäureäthylesters mit Natriumalkoholaten in absolut äther. Lsg. und mit Natriummalonester und ähnlichen Verbb. müssen aber auf Grund der Annahme erklärt werden, daß eine Einw. nicht dissoziierter Moll. $ClSO_2.OC_2H_5$ auf die Körper erfolgt. Im ersteren Falle hat Bushong Additionsprodd. beobachtet, die l. in Ä. sind und durch W. und beim Erwärmen zers. werden. Vf. hat das Additionsprod. aus Chlorsulfonsäureäthylester und Natriumisoamylat hergestellt und es im Gegensatz zu Bushongs Angaben verhältnismäßig beständig gefunden. Vf. bezweifelt deshalb auch, daß das Prod. die von Bushong angenommene Konstitutionsformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{NaO}{C_5H_{11}O}{>}SO{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{Cl}$ besitzt. Bei der Einw. von *Chlorsulfonsäureäthylester* auf die Na-Salze von Malonester, Acetessigester usw. werden nicht, wie bei Einw. von Äthylhaloiden, Äthylnitrat und Diäthylsulfat, Äthylmalonester, α-Äthylacetessig-

[1]) Vgl. J. Meyer, Zeitschr. anorg. Chem. 34, 61 (1902). — [2]) Amer. Chem. J. 32, 446—476. — [3]) Daselbst 30, 212; JB. f. 1903, S. 789.

ester usw. gebildet. Es entstehen vielmehr *Chlormalonester*, *α-Chloracetessigester* usw. neben SO_2 und $C_2H_5.OH$. Auffallenderweise wirkt also der Chlorsulfonsäureäthylester hier als *Chlorierungsmittel*. Dies rührt wohl daher, daß das Cl-Atom des Chlorsulfonsäureäthylesters ungesättigt ist und daher zunächst nach folgender Gleichung wirkt:



$$(ROOC)_2 = CH.H + = Cl{-}SO_2OC_2H_5 \rightarrow (COOR)_2CH\genfrac{}{}{0pt}{}{}{H}{>}Cl.SO_2$$

$.OC_2H_5$. Das gebildete Additionsprod. dissoziiert dann in *Chlormalonester* und *Natriumäthylsulfit*. Der chlorierte Malonester wirkt weiter auf überschüssigen Natriummalonester ein unter Bildung von *Acetylentetracarbonsäureester*. Diese Resultate stimmen mit denen gut überein, welche Nef[1]) bei Einw. von Natriummalonester auf CNBr, CNJ und Brom- und Jodphenylacetylen erhalten hat. — *Experimentelles.* Die Einw. von Chlorsulfonsäure (19,5 g) auf Dimethylanilin (22 g) geschah in der Kälte in Chlf. (80 ccm). Es scheidet sich fast momentan *Dimethylanilinsulfurtrioxyd*, $C_6H_5N(CH_3)_2.SO_3$, als körniger Niederschlag aus, während Dimethylanilinchlorhydrat in Lsg. bleibt. Bei etwa 60° lagert sich *Dimethylanilinsulfurtrioxyd* spontan in die isomere *p-Sulfosäure* um. Bei der Dest. des Chloroformfiltrats wurden 80 Proz. der Theorie C_2H_5Cl, neben unverändertem Dimethylanilin und als Rückstand etwas *Äthyldimethylphenylammoniumchlorid*, außerdem *Dimethylanilinsalz* der *Dimethylanilin-p-sulfonsäure* erhalten. *Pt-Salz* des *Äthyldimethylphenylammoniumchlorids*, $[(C_6H_5)(C_2H_5)N(CH_3)_2]_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. Bei Einw. von SO_3 auf eine kalte Chloroformlsg. von Dimethylanilin entsteht ebenfalls *Dimethylanilinsulfurtrioxyd*, welches den Charakter einer ungesättigten Verb. besitzt und leicht in äquimolekularen Mengen W., A., Phenol, NH_3, primäre und sekundäre Amine, Olefine und Aceton aufnimmt. Die Addition erfolgt nach dem Schema $C_6H_5(CH_3)_2N.O.SO_2 + H.X = C_6H_5(CH_3)_2NH.O.SO_2.X$ (N und SO_2 durch Bindestrich verbunden). Bei Einw. von W. entsteht primäres *Dimethylphenylammoniumsulfat*, $C_6H_5(CH_3)_2NHOSO_2.OH$, Smp. 84 bis 85°. Beim Erhitzen auf 200° entsteht aus diesem *Dimethylanilin-p-sulfosäure*. Mit A. entsteht unter Wärmeentbindung *Dimethylphenylammoniumäthylsulfat*, $C_6H_5(CH_3)_2NHOSO_2OC_2H_5$. Nadeln, zu kugeliger Masse vereinigt, Smp. 54°. Beim schwachen Erwärmen mit Aceton entsteht eine Lsg. von 2 Schichten. Aus der unteren kristallisiert ein *Additionsprod.* $C_{11}H_{17}O_4NS = C_6H_5(CH_3)_2NH.O.SO_2.O.C(=CH_2).CH_3$ oder $C_6H_5(CH_3)_2N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{SO_2}{>}C(CH_3)_2$, Smp. 78°. Prismen. Mit *Phenol* entsteht *Dimethylphenylammoniumsulfat*, $C_6H_5(CH_3)_2NHOSO_2OC_6H_5$. Wird durch KOH in Dimethylanilin und Kaliumphenylsulfat gespalten. Mit *Anilin* wird ein *Additionsprod.* gebildet, welches durch Barytwasser in Dimethylanilin und Baryumphenylsulfamat gespalten wird und nach Vf. die Konstitution $C_6H_5(CH_3)_2.NHOSO_2.NHC_6H_5$ hat. Mit *Trimethyläthylen* (*s-Isoamylen*) bildet sich ein undeutlich kristallinisches Additionsprod., $C_6H_5(CH_3)_2N.O.SO_2.CH(CH_2).C(CH_3)_2$ (N und $C(CH_3)_2$ durch Bindestrich verbunden), welches sich mit W. in Di-

[1]) Ann. Chem. **298**, 259; **308**, 299; JB. f. 1899, S. 1493.

methylanilin, H_2SO_4, und Amylen zers. *Das Dimethylanilinsulfurtrioxyd ist demnach ein guter SO_3-Überträger und ein vorzügliches Mittel zur Darst. monoalkylierter Schwefel- und Sulfaminsäuren.* Läßt man Chlorsulfonsäureäthylester auf Diäthylamin in absolut äth. Lsg. kalt einwirken, so entstehen *Diäthylsulfaminsäure*, $(C_2H_5)_2NSO_2.OH$, farblose, orthorhombische Prismen aus Bzl., Smp. 89°, ferner *Triäthyl-* und *Tetraäthylammoniumchlorid*, die durch Pt-Salze identifiziert wurden. Die Rk. zwischen Chlorsulfonsäureäthylester und NH_3 verläuft heftig. Unter den Reaktionsprodd. konnten *Diäthylsulfaminsäureäthylester* und *di-*, *tri-* und *tetraäthyliertes NH_4Cl* neben *Sulfaminsäure* nachgewiesen werden. Auf Anilin wirkt Chlorsulfonsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *C_2H_5Cl* und *Sulfanilsäure* ein. In absolut äth. Lsg. entstehen in der Kälte diese Verbb. nicht, sondern es bilden sich Äthylanilin und geringe Mengen höher alkylierter Prodd., die mit HCl Salze bilden. Nach Bushong wirkt *Äthylhypochlorid* sowohl auf Natriumphenolat, wie auf Natriumacetessigester wie ein Chlorierungsmittel ein. Das gleiche trifft bei *Diäthylamin* und *Triäthylamin* zu, indem *Chlordiäthylamin*, $(C_2H_5)_2NCl$, und *Chlorisoamylen* neben *Äthylalkohol* gebildet werden. Bei der Einw. von Chlorsulfonsäureäthylester auf Natriumphenolat zeigte sich, daß der Chlorester völlig analog wie bei den freien Alkoholen und Natriumalkoholaten, also als Alkylierungsmittel wirkt. *Bsch.*

J. Cavalier. Silber- und Bleisalze der Monoalkylphosphorsäuren [1]). — *Monoäthyl-* und *Monoallylphosphorsäure* verhalten sich bei der Bildung ihrer Ag- und Pb-Salze, wie die freie H_3PO_4 selbst. Die löslichen Monometallsalze, welche Methylorange gegenüber neutral reagieren, bilden auf Zusatz von $AgNO_3$ oder $Pb(NO_3)_2$ einen Niederschlag von Bimetallsalz, und die Fl. wird Methylorange gegenüber sauer. Mono-Pb- und Ag-Salze sind nur in stark saurer Lsg. existenzfähig. *Bsch.*

P. Carré. Über die sauren Glycerinophosphate [2]). — Vf. kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß es unmöglich ist, das saure *Baryumglycerinophosphat* aus wäss. Lsg. in reiner Form (durch Ausfällen mit A.) abzuscheiden, weil das Salz durch W. leicht in das neutrale Salz und freie Glycerinphosphorsäure zerlegt wird. Die sauren *Calciumglycerinophosphate* des Handels enthalten ebenfalls stets neutrales Salz. *Bsch.*

P. Carré. Über die Phosphorsäureester des Glycerins [3]). — Di- und Triglycerinphosphorsäureester werden durch kaltes W. unter Bildung der gewöhnlichen Glycerinphosphorsäure verseift, und zwar der Triester in 2 bis 3 Tagen, der Diester langsamer. In der Siedehitze geht die Verseifung bedeutend schneller vonstatten, jedoch bildet sich daneben stets freie Phosphorsäure. Die *Glycerinphosphorsäure* kann entgegen den Angaben von Adrian und Trillat [4]) durch Zers. von in W. suspendiertem glycerinphosphorsaurem Pb mittels H_2S und Verdunstenlassen des Filtrats im Exsiccator über H_2SO_4 erhalten werden. Sirupöse, nicht kristallinisch zu erhaltende Fl., die nicht erhitzt werden

---

[1]) Compt. rend. **138**, 762—763. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 805—807; vgl. JB. f. 1903, S. 793. — [3]) Compt. rend. **138**, 47—49. — [4]) Vgl. J. Pharm. Chim. [6] **7**, 226; JB. f. 1898, S. 972.

kann, ohne daß sie teilweise in H_3PO_4 und Diester zerfällt. Der *Diester*, $OH . PO < (O . CH_2)_2 > CH . OH$, konnte bisher nicht isoliert werden. Er ist in den gleichen Lösungsmitteln löslich wie der Monoester, seine Salze aber sind leichter löslich in W. als die der Glycerinphosphorsäure. Der Triester ist in W., A., Ä., Aceton usw. unl. und kann daher leicht von den beiden anderen Estern durch absoluten A. getrennt werden. Er stellt eine pulverisierbare harte Masse dar. *Bsch.*

P. Carré. Über die Glycolphosphorsäureester [1]). — Das *Glycol* bildet mit Phosphorsäure, gerade wie das Glycerin, 3 Ester, den *Mono-*, *Di-* und *Triester*. Erhitzt man äquimolekulare Mengen Glycol und Phosphorsäure 10 Std. am Rückflußkühler unter 15 bis 18 mm Druck auf 140 bis 150°, so erhält man als beste Ausbeute 3,5 Proz. Tri-, 42,4 Proz. Di- und 44 Proz. Monoester. Bei höherem Vakuum ist die Ausbeute infolge der Flüchtigkeit des Glycols geringer. Wendet man auf 1 Mol. Phosphorsäure 2 Moll. Glycol an, so steigt die Ausbeute an Triester, aber nicht über 14,5 Proz. Der Monoester ist stets von Di- und Triester begleitet, welch letztere durch siedendes W. zum Monoester verseift werden. Die Isolierung des Monoesters wird durch Zers. des Pb-Salzes durch H_2S und Eindunsten des Filtrates in der Kälte über H_2SO_4 im Vakuum bis zur Konzentration $2 PO(OH)_2 . OCH_2 . CH_2 . OH + H_2O$ bewerkstelligt. Das *neutrale Ba-Salz*, $(Ba . C_2H_5O_5P + H_2O)$, wird bei etwa 180° wasserfrei. Das *saure Ba-Salz* ist zersetzlich und war deshalb nicht zu isolieren. Das Chinin bildet zwei Salze, das *basische Salz*, $(OH)_2PO . OC_2H_5O . (C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 + 4 H_2O$, und das *neutrale Salz*, $(OH)_2PO . OC_2H_5O . C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2 H_2O$. Letzteres verliert an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur allmählich 1 Mol. H_2O. Diese Chininsalze sind analog denen der Phosphorsäuremonoester des Glycerins, Erythrins und Mannids. Der *Diester* konnte wegen der gleichen Löslichkeit wie der Monoester nicht rein erhalten werden. Er besitzt die Formel $OH . PO < (O . CH_2)_2$. Der *Triester* ließ sich ebenfalls der gleichen Löslichkeit wegen nicht von den beiden anderen trennen. Seine Konstitution steht nicht mit Sicherheit fest. *Bsch.*

R. de la Acena. Untersuchungen über die Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure auf das Triacetin [2]). — Wird Triacetin mit HBr gesättigt und die Mischung nach einigen Tagen im Rohr auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man beim Fraktionieren des Reaktionsgemisches *αα-Dibrommonoacetin*, $CH_2Br . CHOCOCH_3 . CH_2Br$. Erfrischend riechende, neutrale Fl., $Sdp._{40} = 130$ bis 135°, $D.^{15} = 1,5880$. Zur Darst. des *α-Monobromdiacetins*, $CH_2 . Br . CHOCO . CH_3 . CH_2OCO . CH_3$, versetzt man eine Lsg. von 100 g Triacetin mit 150 g trockenem Ä. und fügt bei einer Temperatur von einigen Graden unter 0° 95 g einer mit HBr gesättigten Eisessiglsg. hinzu, läßt die Mischung 6 bis 8 Tage im Eis unter Ausschluß des Lichtes stehen, neutralisiert mit Soda und fraktioniert im Vakuum. Ausbeute 50 Proz. $Sdp._{40} = 150$ bis 155°. $D.^{15} = 1,2905$. Beständiger als die Dibromverb. Liefert bei der Red. *Isopropylglycol*, Sdp. 188°. Auf analoge Weise können *αα-Dichlormonoacetin*, $Sdp._{40} = 115$ bis 120°, $D.^{15} = 1,1618$, und *α-Monochlordiacetin*, $Sdp._{40} = 145$ bis 150°, $D.^{15} = 1,1307$, erhalten

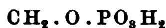
[1]) Compt. rend. **138**, 374—375. — [2]) Daselbst **139**, 867—868.

werden, welche Verbb. den entsprechenden Br-Verbb. gleichen, aber beständiger als diese sind. *αβ-Dichlormonoacetin* entsteht durch Chlorieren von Allylalkohol und Esterifizierung des Prod. mittels Essigsäureanhydrid. $Sdp._{40} = 115$ bis 120^0, $D.^{15} = 1,1677$. *α-Monojoddiacetin* wird durch Doppelumsetzung des Cl-Derivates mit NaJ in absolut methylalkoh. Lsg. erhalten. Sehr unbeständiges Öl. $D.^{15} = 1,4584$. *Bsch.*

R. Willstätter und K. Lüdecke. Zur Kenntnis des Lecithins[1]). — Ulpiani hat die optische Aktivität des *Lecithins* geprüft, um zu entscheiden, welche der beiden abgekürzten Formeln für *Lecithin* die wahrscheinlichere ist:

I.		II.	
$CH_2.O$ . . .	Phosphorsäure-Cholin	$CH_2.O$ . . .	Fettsäurerest
$CH.O$ . . .	Fettsäurerest	$CH.O$	Phosphorsäure-Cholin
$CH_2.O$ . . .	Fettsäurerest	$CH_2.O$ . . .	Fettsäurerest.

Ulpiani erklärte sich auf Grund seiner Untersuchungen für die unsymmetrische Formel I, ohne zu verkennen, daß die symmetrische Formel II nicht ausgeschlossen sei. Nun enthalten die Lecithine bekanntlich verschiedene Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure), und es ist wahrscheinlich, daß in dem Gemisch von *Estern der Glycerinphosphorsäure* nicht nur verschiedene Lecithine mit gleichen Fettsäureresten enthalten sind, sondern auch gemischte Fettsäureester der Glycerinphosphorsäure. Übrigens ergab auch die Prüfung eines nach Bergell[2]) gewonnenen Lecithinpräparates, welches hauptsächlich *Ölsäure* enthalten sollte, optische Aktivität und sprach zugunsten der unsymmetrischen Formel I. Eine sichere Bestätigung derselben fanden die Vff. bei Untersuchung der Glycerinphosphorsäure, die durch Hydrolyse von Lecithin mittels $Ba(OH)_2$ gebildet wird. Ihr Ba- und Cu-Salz erwiesen sich als *linksdrehend*. Der optisch-aktiven Spaltungssäure kommt also folgende Formel zu:


$CH_2.O.PO_3H_2$


$CH.OH$


$CH_2.OH$

Die Vff. fanden, daß die aus Lecithin hergestellte Glycerinphosphorsäure mit der von Pelouze[3]) synthetisch erhaltenen *nicht* identisch ist. Wodurch diese Verschiedenheit bedingt und wie die künstliche Säure konstituiert ist, lassen die Vff. unentschieden. Zum Schluß werden Angaben gemacht über die *Erdalkalisalze der Glycerinphosphorsäure*, sowohl der aus Lecithin erhaltenen, als der synthetisch gewonnenen. *Bsch.*

E. Schulze. Über die Bestimmung des Lecithins in den Pflanzen[4]). — In einer Veröffentlichung von Weirich und Ortlieb[5]) ist gelegentlich der Best. von *Lecithin* im Weine angegeben, daß sich im Gegensatz zu Vfs. Angaben in dem als Öl- und Fettlösungsmittel angewandten Ä. und P.Ä. nach der Extraktion auch P hatte nachweisen lassen. Demgegenüber hat Vf. stets betont, daß für die Lecithinbest.

---

[1]) Ber. 37, 3753—3760. — [2]) Ber. 33, 2584. — [3]) J. pr. Chem. [1] 36, 257. — [4]) Chemikerzeit. 28, 751—752. — [5]) Daselbst, S. 153; dieser JB., S. 874.

sowohl das äth., wie auch das alkoh. Extrakt Verwendung finden müsse. Bei der Extraktion des Lecithins aus Pflanzenteilen hat es sich als gleich erwiesen, ob der durch Auskochen mit A. erhaltene Auszug direkt Verwendung findet oder nur der Ätherauszug des Alkoholrückstandes. Der absolute A. löst aus der Pflanze keine andere P-haltige Substanz als das Lecithin. Im Hinblick auf die mannigfaltigen Pflanzenbestandteile gibt jedoch die Verwendung des Ätherextraktes des Alkoholextraktionsrückstandes eine erhöhte Gewähr, daß nur Lecithin-P vorliegt. Es ist bis jetzt der Nachweis nicht erbracht, daß bei Anwendung einer 60° überschreitenden Extraktionstemperatur der A. das Lecithin so verändert, daß es seine Löslichkeit in Ä. teilweise einbüßt. Für eine Temperatur oberhalb 60° spricht aber noch der Umstand, daß in den Pflanzen ein bedeutender Teil des Lecithins in Verb. mit einem Eiweißstoff sich findet, und daß die Behandlung mit A. den Zweck hat, diese Verb. zu zerlegen. Ob dies auch bei einer Temperatur von 50 bis 60° schon erreicht werden kann, ist mit Sicherheit nicht festgestellt. Die zu untersuchenden Pflanzenteile müssen vor der Extraktion fein zerkleinert und vom anhaftenden W. befreit sein; auch der Ä. muß wasserfrei sein. Es ist nicht angängig, den Lecithingehalt aus dem P-Gehalte unter der Annahme zu berechnen, daß Lecithin 3,84 oder 3,94 Proz. P, auf Distearyllecithin oder ein Gemisch von Dipalmityl-, Distearyl- und Dioleyllecithin bezogen, enthalte. Das Lecithin des Tier- wie Pflanzenkörpers ist stets ein Gemisch, für welches sich ein bestimmter P.-Gehalt gar nicht angeben läßt. So enthielt das aus Roggen- und Gerstensamen hergestellte Lecithinpräparat nur 2,2 bis 2,3 Proz. P. *Bsch.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Bromlecithin. [D. R.-P. Nr. 156110][1]. — *Lecithin* wird in einem geeigneten Lösungsmittel, ($CHCl_3$), gelöst und Br bis zur Sättigung zugegeben. Das erhaltene, fast farblose Prod. soll in der Medizin Verwendung finden. *Oett.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus Lecithin. [D. R.-P. Nr. 155629][2]. — *Lecithin* wird mit berechneten Mengen JCl oder Mischungen, welche JCl abgeben, behandelt. Die *Jodlecithine* sollen in allen Fällen, wo Jodbehandlung angezeigt ist, verwertet werden. *Oett.*

Schwefelverbindungen.

A. Rosenheim und L. Singer. Die Darstellung von Alkylsulfinsäuren[3]. — Die bisher gebräuchlichen Darstellungsweisen (SO_2 + Zinkalkyle oder Sulfonsäurechloride + Zn) waren wegen mangelhafter Ausbeuten schlecht ausführbar. Analog der zuerst von Grignard[4]) selbst beobachteten Bildungsweise von Monocarbonsäuren durch Einleiten von CO_2 in Alkylmagnesiumhaloide: $RMgX + CO_2 = RCO_2MgX$, die dann weiterhin von Houben und Kesselkaul[5]), sowie von Zelinsky[6])

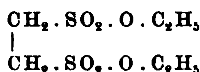
[1]) Patentbl. 25, 1782. — [2]) Daselbst, S. 1737. — [3]) Ber. 37, 2152—2154. — [4]) Ann. de l'Univers. Lyon, Heft 6, S. 1. — [5]) Ber. 35, 2519 und 3695. — [6]) Daselbst, S. 2687 und 2692.

studiert ist, entstehen bei analoger Anwendung von SO_2 an Stelle von CO_2 Sulfinsäuren. Leitet man in die äther. Lsg. von Alkylmagnesiumhalogenverbb. trockenes SO_2, so wird das Gas unter so starker Wärmeentwickelung absorbiert, daß gute Kühlung nötig ist. Nach der Sättigung mit SO_2 erhält man weiße kristallinische Massen, die, aus W. umkristallisiert, die reinen Mg-Salze der Sulfinsäuren darstellen. Die Ausbeute schwankt zwischen 50 bis 60 Proz. der Theorie. Es wurden so folgende Verbb. dargestellt: *Äthylsulfinsäure.* Mg-Salz, glänzende, weiße Schuppen aus W. *Propylsulfinsäure*, Mg-Salz, weiße Blättchen. *Benzolsulfinsäure.* Durch Einw. von SO_2 auf Phenylmagnesiumbromid entsteht neben einem gelben Öl (Diphenylsulfoxyd) das kristallinische saure Mg-Salz der Benzolsulfinsäure. Durch Umsetzung mit Na_2CO_3 erhält man das Na-Salz, mit $AgNO_3$ das Ag-Salz. Die *freie Benzolsulfinsäure* stellt weiße Prismen dar, Smp. 84°. In analoger Weise wurden *o-Toluolsulfinsäure* und *Naphtalin-α-sulfinsäure* erhalten. *Bsch.*

W. Autenrieth und R. Bernheim. Über die Einwirkung von Ammoniak und Äthylamin auf die Ester der Sulfonsäuren[1]). — Die Vff. haben verschiedene aliphatische und aromatische *Sulfonsäureester* mit alkohol. NH_3 in Rk. gebracht und gefunden, daß eine gewisse, wenn auch nicht vollständige Analogie zwischen diesen Estern und den Salpetersäure- bzw. Schwefelsäureestern in ihrem Verhalten gegen NH_3 besteht. Läßt man letzteres, in absol. A. gelöst, auf einen Sulfonsäureester kalt einwirken, so erhält man ein *Alkylaminsalz der betreffenden Sulfosäure*, $R.SO_2.OR_1 + NH_3 = R.SO_2.O(NH_3R_1)$; daneben entsteht freilich in der Hauptmenge das NH_3-Salz der Sulfosäure, $R.SO_2.OR_1 + H_2O + NH_3 = R.SO_2.O.NH_4 + R_1.OH$. Ferner haben die Vff. verschiedene primäre und sekundäre Amine auf Sulfonsäureester einwirken lassen. Von den untersuchten Basen hat sich aber nur das Äthylamin mit Benzolsulfonsäureester additionell verbinden lassen. Das in der Kälte entstandene benzolsulfonsaure Diäthylamin, $C_6H_5.SO_2.O.NH_2(C_2H_5)_2$, ließ sich durch Ä. kristallinisch abscheiden. Die meisten der erhaltenen Alkylaminsalze der Sulfonsäuren sind an der Luft zerfließliche, nur schwer kristallisierbare Substanzen, welche ohne weiteres meist nicht analysiert werden konnten. Den Nachweis ihrer Entstehung bei Einw. von NH_3 auf einen Sulfonsäureester versuchten Vff. auf indirektem Wege, nämlich mit Hilfe der Hinzbergschen Benzolsulfochloridrk. zu führen. Hierbei wurden meist gut kristallisierende *Benzolsulfonamidderivate* erhalten. Um nachzuweisen, daß aus *Äthylsulfonsäureäthylester* und NH_3 sich *äthylsulfonsaures Äthylamin* bildet, wurde letzteres in verd. wässer. Lsg. mit KOH und Benzolsulfochlorid behandelt, wobei Benzolsulfoäthylamid vom Smp. 58°, $C_6H_5.SO_2NH.C_2H_5$, erhalten wurde. In gleicher Weise bildet sich aus *Benzolsulfonsäureäthylester* und NH_3 neben *benzolsulfosaurem Ammonium benzolsulfonsaures Äthylamin*, aus *Benzolsulfonsäuremethylester* und NH_3 neben *benzolsulfosaurem Ammonium benzolsulfosaures Methylamin*, Smp. 143° (nach Norton und Westenhoff 147°). *Benzolsulfonsäurepropylester* und *-butylester* ergaben mit NH_3 fast ausschließlich das *Ammoniumsalz* der *Benzolsulfosäure.* Aus *Benzolsulfosäureäthylester* und *Äthylamin* konnte

[1]) Ber. 37, 3800—3809.

benzolsulfonsaures Diäthylamin, Smp. 139°, erhalten werden. *Äthylsulfonsäureäthylester* und Anilin schieden nach mehrtägigem Stehen Kristallblättchen vom Smp. 142° aus, die aus *äthylsulfonsaurem Anilin* bestanden. *Benzolsulfosaures Anilin*, $C_6H_5 . SO_2 . O . NH_3(C_6H_5)$, wurde aus Anilin und *Benzolsulfonsäureäthylester* erhalten, an Stelle des erwarteten benzolsulfonsauren Äthylanilins. *Äthylendisulfonsäurediäthylester*,



$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_2 . O . C_2H_5 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . O . C_2H_5 \end{array}$$

wurde aus äthylendisulfosaurem Ag und Äthyljodid erhalten. Prismen, Smp. 77,5°. Gegen NH_3 verhält sich der Ester wie die bereits erwähnten Sulfosäureester. Alkohol. NH_3 bildet *äthylendisulfosaures Ammonium* und *Äthylamin*. *Äthylidendisulfosäurediäthylester*, $CH_3 . CH(SO_2 . O . C_2H_5)_2$, wurde dargestellt aus äthylidendisulfosaurem Ag und $C_2H_5 . J$. Der Ester reagiert mit alkohol. und wäss. NH_3 gerade so leicht und in demselben Sinne wie der beschriebene isomere Ester. Das *äthylidendisulfosaure Ammonium* kristallisiert in Prismen, ll. in W., fast unl. in A. *Trimethylendisulfosäurediäthylester*, $(CH_2)_3(SO_3C_2H_5)_2$, aus trimethylendisulfosaurem Ag und C_2H_5J, konnte nur als Öl erhalten werden. Gegen W., wässer. Alkalien, alkohol. und wäss. konz. NH_3 verhält sich der Trimethylendisulfosäurediäthylester wie die bereits beschriebenen Disulfonsäureester. *Trimethylendisulfosaures Ammonium* ist ll. in W., unl. in A. und Ä. *Bsch.*

W. Schober. Propantrisulfonsäure. Vorläufige Mitteilung[1]). — Schäufelin hat früher[2]) zwei *Baryumsalze der Propantrisulfonsäure* hergestellt. Er ging vom *Trichlorhydrin*, $C_3H_5Cl_3$, aus, welches er durch Einw. von PCl_5 auf Dichlorhydrin erhielt, und ließ auf dasselbe eine konz. wässer. Lsg. von neutralem Kaliumsulfit einwirken. $C_3H_5Cl_3 + 3 K_2SO_3 = C_3H_5(SO_3K)_3 + 3 KCl$. Infolge der Bildung eines Doppelsalzes haftet diesem propantrisulfonsauren K hartnäckig KCl an, welches Schäufelin durch Digestion mit konz. H_2SO_4 unter Austreibung von HCl vom KCl befreite. Aus der schwefels. Lsg. gewann er dann die Propantrisulfonsäure in Form ihres Ba-Salzes, indem er die konz. schwefels. Lsg. mit A. extrahierte, mit W. aufkochte und mit $BaCO_3$ neutralisierte. Nachdem er die heiße Lsg. filtriert hatte, schied sich ein wl. kristallinisches Ba-Salz, $C_3H_5(SO_3Ba)_3$, aus. Wurde die Lsg. verdünnt, so schied sich ein ll. kristallwasserhaltiges Ba-Salz aus. Vf. ließ auf *Tribromhydrin*, $C_3H_5Br_3$, Ammoniumsulfit einwirken, um die von Schäufelin beobachteten Schwierigkeiten zu umgehen. *Tribromhydrin* wurde aus Allyljodid und Brom erhalten. Es siedet rein bei 216° (unkorr.). Zur Darstellung von Ammoniumsulfit leitete Vf. SO_2 und NH_3 unter Kühlung in 95%igen A. Das Tribromhydrin wurde mit einer gesättigten Lsg. von 5 Moll. Ammoniumsulfit auf einem Sandbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Rk. vollzieht sich langsam. Um ein Entweichen von SO_2 zu vermeiden, wurde von Zeit zu Zeit Ammoniumcarbonat zugefügt. Als das Tribromhydrin verschwunden war, wurde die Lsg. eingedampft. Beim Erkalten schied sich zuerst NH_4Br kristallinisch aus, bei weiterem Eindampfen und Erkaltenlassen wurden Kristalle von $(NH_4)_2SO_4$ und

[1]) Amer. Chem. J. 32, 165—167. — [2]) Ann. Chem. 148, 117.

wieder NH_4Br erhalten. Dann kristallisierte das *Ammoniumsalz der Propantrisulfonsäure*, $C_3H_5(SO_3NH_4)_3$. Glänzende, durchsichtige Kristalle aus W., die an der Luft verwittern. Ohne Smp. bis 360°. *Propantrisulfonsaures Ba*, $[C_3H_5(SO_3)_3]_2Ba_3 + 5H_2O$, wurde erhalten durch Kochen einer wässer. Lsg. des NH_3-Salzes mit $BaCO_3$, wl. in heißem A. und kaltem W. *Bsch.*

Säuren. Allgemeines.

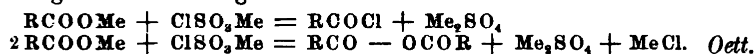
A. M. Clover und A. C. Houghton. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anhydride, Bildung von organischen Säuren, Peroxyden und Persäuren [1]. — Nur diejenigen *Anhydride*, die durch W. zers. werden, reagieren mit H_2O_2, und zwar finden folgende Rkk. statt. 1. Gewöhnliche Hydrolyse mit W. 2. Analoge Rk. mit H_2O_2: Bildung einer *Persäure*. 3. Einw. der Persäure auf das Anhydrid: Bildung eines *sauren Peroxyds*. 4. Gewöhnliche Hydrolyse des sauren Peroxyds mit W. 5. Einw. des H_2O_2 auf das saure Peroxyd: Bildung von 2 Moll. Persäure unter Verlust von O. 6. Langsame Hydrolyse der Persäure zu Säure und H_2O_2. 7. Langsame Zers. von Persäure und H_2O_2 unter Entweichen von O. Die Bildung von *Acetpersäure* aus *Acetperoxyd* und H_2O_2 [2]) verläuft wahrscheinlich gemäß der Gleichung: $(COCH_3)_2O_2 + H_2O_2 = 2CH_3.COOOH$. Bei Einw. einer wäss. Lsg. von H_2O_2 auf *Essigsäureanhydrid* bildet sich zuerst Acetpersäure: $(COCH_3)_2O + H_2O_2 = CH_3.COOH + CH_3.COOOH$, und erst aus dieser und unverändertem Essigsäureanhydrid Acetperoxyd (s. oben). Die letztere Rk. ist auch in sehr verd. Lsg. fast quantitativ. H_2O_2 wirkt auf Essigsäureanhydrid viel rascher als W. *Propionsäureanhydrid* reagiert mit wäss. H_2O_2-Lsg. ähnlich wie Essigsäureanhydrid, aber wegen seiner geringeren Wasserlöslichkeit langsamer. *Bernsteinsäureanhydrid* liefert (unterhalb 30°) *saures Succinperoxyd*, $COOH.CH_2.CH_2.COO.COO.CH_2.CH_2.COOH$. Plättchen vom Smp. 128° (Zers.), bei 115° erweichend, ziemlich l. in W. und A., schwerl. in Ä., unl. in Chlf., Bzl., P. Ä. Explodiert nicht durch Schlag oder Stoß, dagegen in einer Flamme. An der Luft zers. es sich allmählich, bei Luftabschluß läßt es sich unverändert aufbewahren. Durch W. wird es rasch zers.: $(C_3H_5O_2.CO)_2O_2 + H_2O = COOH.CH_2.CH_2.COOH + COOH.CH_2.CH_2.COOOH$; $COOH.CH_2.CH_2.COOOH + H_2O = COOH.CH_2.CH_2.COOH + H_2O_2$. Mit KJ reagiert es sofort. Mit MnO-Salzen gibt die Lsg. rasch eine tief rosenrote Färbung (Mn_2O_7), was zum *Nachweis kleiner Mengen von MnO* benutzt werden kann. Beim Erhitzen zers. sich das saure Peroxyd: mit siedendem Xylol gibt es CO_2, Bernsteinsäureanhydrid und etwas *Adipinsäure*. Das „*Succinylperoxyd*" von Vanino und Thiele [3]) ist wahrscheinlich nicht einheitlich, jedenfalls aber nicht einfach zusammengesetzt. Durch vorsichtige Behandlung mit W. geht das saure Succinperoxyd über in *Succinmonopersäure*, $COOH.CH_2.CH_2.COOOH$, große Kristalle, Smp.

---

[1]) Amer. Chem. J. 32, 43—68. — [2]) Vgl. Clover und Richmond, Amer. Chem. J. 29, 179; JB. f. 1903, S. 804. — [3]) Ber. 29, 1724; JB. f. 1896, S. 674.

107° (Zers.), in W. leichter l. als Bernsteinsäure, ll. in A., wl. in Ä. und Chlf. Bei vorsichtigem Erhitzen (mit Infusorienerde) gibt es CO_2 und *Acrylsäure*, $CH_2:CH.COOH$, intermediär wahrscheinlich *β-Oxypropionsäure*. Aus der wäss. Lsg. des sauren Succinperoxyds wird durch Zusatz von Bernsteinsäureanhydrid *Succinperoxyd* gefällt; nimmt man anstatt Bernsteinsäureanhydrid Glutarsäureanhydrid, so fällt ein *gemischtes Peroxyd der Bernstein- und Glutarsäure* aus, $COOH.CH_2.CH_2.COO$ $COO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, kristallinisch, bei 105° erweichend, Smp. 107°, ll. in A., wl. in Ä., reagiert mit KJ langsamer als saures Succinperoxyd. *Saures Glutarperoxyd*, $COOH.(CH_2)_3.COO.COO.(CH_2)_3$ $.COOH$, aus *Glutarsäureanhydrid* und H_2O_2, Kristalle vom Smp. 108° (Zers.), ll. in A., wl. in Bzl. und Chlf. Reagiert mit KJ sehr langsam, gibt beim Erhitzen CO_2 und *Korksäure*. *Fa.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer Carbonsauren. [D. R.-P. Nr. 146 690][1]). — Durch Einw. organischer Carbonsäuren oder deren Salze auf die Salze der Chlorsulfonsäure in mol. Verhältnis werden die Chloride oder Anhydride dieser Carbonsäuren nach folgenden Gleichungen erhalten:



$$RCOOMe + ClSO_3Me = RCOCl + Me_2SO_4$$
$$2\,RCOOMe + ClSO_3Me = RCO - OCOR + Me_2SO_4 + MeCl.$$ *Oett.*

L. Francesconi und A. Bastianini. Über einige Hydroxamsäuren[2]). — Chloressigsäure gibt mit Hydroxylamin keine Hydroxamsaure, reagiert vielmehr nach der Gleichung: $ClCH_2.COOH + 2\,H_2NOH = HON:CH.COOH + ClNH_4 + H_2O$. Die *Chloracethydroxamsäure*, $ClCH_2.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessdot OH}{\lessdot NOH}$, welche bei 108° unter Zers. schm., erhält man aber leicht aus Chloracetamid und Hydroxylaminchlorhydrat durch vorsichtiges Erwärmen und kann sie von NH_4Cl durch Bzl. trennen und als perlmutterglänzende Blättchen gewinnen. Ebenso kann man *Acethydroxamsäure*, *Propionhydroxamsäure*, *Butyrhydroxamsäure*, welche bei 127° zu schmelzen anfängt, sll. in A., wl. in Ä. und Bzl. ist, und *Capronhydroxamsäure*, letztere in Ggw. von A. erhalten. Bei allen diesen Darstellungen wird vorsichtig erwärmt, bis die Eisenchloridrk. ihr Maximum erreicht hat, und mittels absol. A. und eventuell Ä. vom NH_4Cl getrennt. Amide zweibasischer Säuren, Harnstoff, Oxamid, Succinamid und arom. Säuren, Benzamid und Phtalamid reagieren zu schwer mit Hydroxylaminchlorhydrat, so daß bei der Darstellungstemperatur bereits Zers. der gebildeten Hydroxamsäure eintritt. *Fro.*

M. Konowalow. Über die Ähnlichkeit zwischen den Eisensalzen organischer Säuren und den Salzen der Nitroverbindungen[3]). — Vf. fand auf Grund von Versuchen mit einer Reihe von organischen einbasischen Säuren, daß sie mit $FeCl_3$ Fe_2O_3-Salze geben, die in Ä. mit roter Farbe l. sind. Daher kann $FeCl_3$ mit Ä. als Reagens auf einbasische organische Säuren dienen. Die Rk. ist bei ihnen viel weniger empfindlich als bei den Nitroverbb. Will man daher die letzteren in Ggw. von Säuren mit Hilfe von $FeCl_3$ entdecken, so muß man die Säuren zuerst

[1]) Patentbl. 25, 21. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, I, 428—434. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1062—1067.

mit Na_2CO_3 entfernen. Die Bildung der Fe-Salze der organischen Säuren verläuft langsam bei der Einw. von $FeCl_3$, $Fe(OH)_3$ oder des basischen Fe-Carbonats auf die wässer. Lsgg. der freien Säuren. Viel leichter entstehen diese Salze bei der Einw. von metallischem Fe, welches durch H reduziert worden ist, auf die freien Säuren. Ebenso verläuft die Rk. mit $FeCl_3$ leichter, wenn die Säure sich in alkoh. wässer. Lsg. befindet. *Lw.*

Ernst Berl. Beiträge zur Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze[1]). — Die Bearbeitung dieses schon von Faraday betretenen Gebietes wird dadurch erschwert, daß kein organisches Salz existiert, das einige Zeit völlig unzersetzt geschmolzen erhalten werden kann. Auch die *essigsauren Alkalien* bilden hierbei braune Flocken unter schwacher Entw. von Aceton. Ein Gemisch von 7 Moll. $KC_2H_3O_2$ und 3 Moll. $NaC_2H_3O_2$ schm. zwar bei tieferer Temperatur (225°) als die Bestandteile (292 bzw. 314°), leitet aber viel schlechter als die einzelnen Salze. Bei der Elektrolyse von flüssigem K-Acetat bei 320 bis 325° mit Platinelektroden bestand das entw. Gas aus 20,86 Proz. CO_2, 43,56 Proz. H, 25,92 Proz. Methan und 9,66 Proz. Luft. Die von Lassar-Cohn[2]) gefundene Tatsache, daß sich bei der Elektrolyse von Kaliumacetat an der Anode nur CO_2, an der Kathode H und CH_4 bildet (der App. des Vfs. erlaubte anscheinend eine Trennung der anodischen und kathodischen Prodd. nicht), erklärt Vf. dadurch, daß Kalium aus geschmolzenem $KC_2H_3O_2$ Methan entwickelt (und zwar 11,75 Proz. neben 43,53 Proz. H; der Rest = 44,72 Proz. ist Luft). Ebenso wird aus geschmolzenem *propionsaurem Kalium* (von dessen Elektrolyse abgesehen werden mußte) durch Kalium neben H (70,41 Proz.) Äthan (20,79 Proz.) entwickelt; der Rest des aufgefangenen Gases war Luft. Auch aus geschmolzener *o-Nitrobenzoësäure* wird durch Kalium Nitrobenzol entwickelt. Vf. glaubt hierin eine allgemein gültige Reaktion erblicken zu dürfen. *S.*

H. Behrens. Die Wirkung einiger organischer Säuren auf die Metalle der Yttrium- und Ceriumgruppe[3]). — 1. *Fettsäuren.* Die Formiate der Metalle der Cergruppe kristallisieren in Pentagondodekaëdern und besitzen lebhafte Polarisation. Sie können zur Erkennung dieser Metalle, sowie der Ameisensäure dienen. Die Lsgg. der Formiate der Yttriumgruppe hinterlassen beim Verdunsten einen firnisartigen Rückstand oder auch bei sehr langsamer Verdunstung kleine Tetraëder (4 μ). Die zum Sirup eingekochten Lsgg. trüben sich beim Stehen und scheiden beim Zusatz von W. kleine Körner (5 bis 8 μ) aus, die beim Veraschen ein gelbes Oxyd geben. Die Körner sind in W. schwer l., aber leicht in Ameisensäure; die Lsg. gibt, langsam verdunstet, obige Tetraëder. Diese Eigenschaften erinnern an das Terbiumformiat von Marignac. Aber die gelbe Farbe des Oxyds rührt wahrscheinlich von Eisen her, denn nach Zusatz von etwas Schwefelammonium gibt die Lsg. beim Veraschen einen weißen Rückstand. Hiernach erscheint die Existenz des Terbiums zweifelhaft. Die Acetate und Propionate der Yttrium-

---

[1]) Ber. 37, 325—331. — [2]) Ann. Chem. 251, 357; JB. f. 1889, S. 294. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 413—418. Die Abhandlung verbreitet sich nur über die betreffenden Salze, der Titel läßt anderes erwarten. Ref.

und Cermetalle sind ll. Versetzt man aber eine Lsg. der Acetate der Yttriumgruppe mit etwas Ameisensäure oder umgekehrt, so scheiden sich bald schwer l. Doppelsalze der Ameisensäure und Essigsäure aus, die sich nur in freier Ameisen- oder Essigsäure leicht lösen; sie bilden klare rhombische Kristalle von 30 bis 50 μ und dem spitzen Rhombenwinkel 63°, optisch negativ nach der langen Diagonale und von sehr ausgesprochenen Polarisationsfarben. Die Salze der folgenden Fettsäuren kristallisieren ziemlich gut, bieten aber nichts Besonderes. 2. *Fette Oxysäuren.* Die Salze dieser Säuren mit den Cermetallen, Zirkonium und Thorium sind ll. in W., das einen kleinen Überschuß der Säure enthält. Die Yttriumsalze dieser Säuren sind dagegen schwer l., kristallisierbar. Strahlige Sphärokristalle von 50 bis 80 μ, bräunlich durchscheinend, scheiden sich aus etwas konzentrierteren Lsgg. in einigen Minuten, aus verd. viel langsamer ab. Letztere können auch Nadeln, bis 120 μ lang, geben. Die Salze der Glycol-, Gärungsmilch- und Paramilchsäure kristallisieren schneller als die der Oxybutter- und Oxyisobuttersäure. Alle Metalle der Yttriumgruppe zeigen diese Rk., das Erbium am langsamsten, indem es größere Sphäroide gibt. Yttriumlactat löst sich leicht in einer heißen Lsg. von Yttriumnitrat, die Lsg. gibt quadratische Tafeln eines Doppelsalzes von 150 μ. 3. *Zweibasische Fettsäuren.* *Yttriummalat* bildet Aggregate kurzer Nadeln, die man mit den Sphäroiden des Yttriumlactats verwechseln könnte. Weinsäure und Citronensäure bieten nichts Bemerkenswertes. Die bernsteins. Salze sind schon beschrieben [1]); Glutarsäure verhält sich ebenso, nur scheiden sich die Kristalle langsamer aus und sind ziemlich klein. Pyroweinsäure liefert nur ll. Salze. Die Succinate der Yttriumgruppe sind kristallinische, aus Blättchen und Rhomben gebildete Absätze, die denen des Samariumsuccinats ähneln, aber weniger schwerlöslich sind. Maleïnsaures Ammonium gibt in Lsgg. der Metalle der Cer- und Yttriumgruppe keinen Niederschlag, wohl aber fumarsaures Ammonium; die entstehenden rhomboidalen Tafeln (50 bis 70 μ für Ce, 120 bis 150 μ für Yt) haben für die Cer-Gruppe den spitzen Winkel 64 bis 66° und einen Auslöschungswinkel von 19°, für die Yttriumgruppe fast dieselben. Insbesondere die Cersalze sind so schwer l., daß man dadurch Fumarsäure neben Maleïnsäure erkennen und beide Säuren auch ziemlich befriedigend voneinander trennen kann. Bisweilen vorkommende Übersättigung der Cerfumaratlsg. läßt sich durch Impfen aufheben. — Monobrombernsteinsaures Ammonium bewirkt in Lsgg. von Ce- und La-Nitrat Ausscheidung von Kristallen, die denen der betreffenden Succinate ähneln. Die Ce- und La-Salze der Dibrombernsteinsäure sind von gleicher Löslichkeit wie die betreffenden maleïnsauren Salze. Itacon- und citraconsaures Ammonium bewirken in den Lsgg. der Ce- und Yt-Gruppe keine Veränderung, mesaconsaures Ammonium reagiert dagegen wie bernsteinsaures und fumarsaures, nur viel langsamer: in Ce- und La-Nitrat bilden sich zu kleinen Sphäroiden (15 μ) vereinigte Stäbchen, in Er- und Yt-Nitrat rechtwinklige Stäbchen von 20 bis 30 μ; Auslöschungswinkel 36°. *S.*

A. Werner und W. Seybold. Zur Kenntnis einer neuen Esterifizierungsmethode für organische Säuren [2]). — Mit Dimethylsulfat lassen

---

[1]) Archives Néerlandaises 1901, S. 67. — [2]) Ber. 37, 3658—3661.

sich nicht nur Phenole, Amine und Sulfonsäuren, sondern auch Carbonsäuren in *Methylester* überführen. Es genügt meistens, die schwach alkalische Lsg. der Säure mit 2 Moll. Dimethylester zu schütteln und nach beendigter Rk., die unter freiwilliger Erwärmung nach der Gleichung $RCOOMe + (CH_3)_2SO_4 = RCOOCH_3 + (CH_3Me)SO_4$ verläuft, das überschüssige Dimethylsulfat durch gelindes Erwärmen zu zerstören. Bemerkenswert ist, daß sich nach dieser Methode auch solche Säuren verestern lassen, bei denen andere Methoden wegen sterischer Hinderung versagen. Es wurden so erhalten: Essigsäure-, Isovaleriansäure- und Stearinsäuremethylester (Smp. 38°). Ferner *2, 4, 6-Tribrombenzoësäuremethylester*, lange weiße Nadeln vom Smp. 68°[1]); *2, 4, 6-Trinitrobenzoësäuremethylester*, aus A. in prächtig schillernden, farblosen Blättchen vom Smp. 158°, schwer l. in Ä.; *β-Methoxy-α-naphtoësäuremethylester*, Kristalle vom Smp. 52°, ll. in A. und Ä., schwer l. in W. und P. Ä., und *β-Methoxy-β-naphtoësäuremethylester* aus Ligroin, lange Nadeln vom Smp. 49°. S.

Hans v. Liebig. Zu der neuen Esterifizierungsmethode für organische Säuren nach A. Werner und W. Seybold[2]). — Vf. bemerkt zu der in der Überschrift genannten Mitteilung von Werner und Seybold[3]), daß er Dimethylsulfat schon vor einem Jahre mit Erfolg zur *Esterifizierung der Dioxytriphenylessigsäure* benutzt habe. *m-Dioxytriphenylessigsäurelacton*[4]) läßt sich auf keine Art esterifizieren. Löst man es (10 g) aber in (110 g) 33%iger Kalilauge, setzt (30 g) Dimethylsulfat zu, und schüttelt eine halbe Stunde, so ist alles Dimethylsulfat umgesetzt, und zwar entstehen etwa 20 Proz. Trimethyl-, 70 Proz. Dimethyl- und 10 Proz. Monomethylderivat, die sich dadurch trennen lassen, daß der Trimethylester in KOH unlöslich, der Monomethylester als Lacton in Soda unlöslich, der Dimethylester in beiden Lsgg. löslich ist. *Trimethyl-m-dioxytriphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_2[C_6H_3(OCH_3)_2]C.COOCH_3$. Rhombische, spießige, silberglänzende Blättchen. Smp. 168°. *Dimethyl-m-dioxytriphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_2[C_6H_3(OCH_3)_2]C.COOH$. Vierseitige, dicke Prismen vom Smp. 246°. *Monomethyl-m-dioxytriphenylessigsäurelacton*, $(C_6H_5)_2[C_6H_3(OCH_3)O]C.CO$. Rhomboëdrische Kristalle, Smp. 181°. Der Dimethylester läßt sich mittels Dimethylsulfat in die Trimethylverbindung überführen. Gegen Verseifungsmittel ist er äußerst beständig, kann aber durch kochendes Acetylchlorid in die Monomethylverb. übergeführt werden. Diäthylsulfat reagiert schwieriger als Dimethylsulfat; mit Dioxytriphenylessigsäurelacton konnte nur die Mono- und Diäthylverb. erhalten werden, Esterbildung trat also nicht ein. S.

Hans Meyer. Über die Esterifizierung von Carbonsäuren mit Dimethylsulfat[5]). — Vf. bemerkt mit Bezug auf die vorstehend besprochene Abhandlung von Werner und Seybold, daß die *Esterifizierung mittels Dimethylsulfat* keineswegs neu ist. Schon 1835 haben Dumas und Peligot so den Benzoësäureester erhalten. Vf. hat die Methode in seiner „Anleitung zur quantitativen Bestimmung der

[1]) Von Wegscheider mittels H_2SO_4 und A. in sehr geringer Ausbeute erhalten. Er gibt als Smp. 62—64° an. — [2]) Ber. 37, 4036—4038. — [3]) Daselbst, S. 3658, vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Ber. 36, 3046; JB. f. 1903, S. 1274. — [5]) Ber. 37, 4144—4145.

organischen Atomgruppen"[1]) beschrieben und führt die betreffende Stelle an. Wegscheider[2]) habe gezeigt, daß, wie zu erwarten war, COOH mittels Dimethylsulfat schneller verestert wird als phenolisches OH. Vf.[3]) hat so den *o-Benzoylbenzoësäuremethylester* (Smp 51 bis 52°) dargestellt; ebenso verhalten sich die *p-Toluyl-* und die *Tetrachlorbenzoylbenzoësäure* und die *Mellithsäure*, welche ein Gemisch von wenig neutralem und viel saurem Ester liefert. S.

Rudolf Fittig. Über Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte Säuren[4]). — Der Vf. berichtet in dieser umfangreichen Abhandlung über eine Anzahl in Gemeinschaft mit mehreren seiner Schüler ausgeführter Untersuchungen, die den Zweck hatten, frühere Arbeiten zu ergänzen oder deren Resultate aufzuklären. Auch in diesem Referate sind zur Vermeidung von Wiederholungen die vorausgeschickten allgemeinen Betrachtungen mit dem experimentellen Teil verbunden worden. — I. Erich Lepère. Über innere Oxyvalerolactone[5]). — Es ist früher[6]) mitgeteilt worden, daß bei der Umwandlung der α-Oxypentensäure in Lävulinsäure intermediär ein Oxyvalerolacton gebildet wird, für welches die Stellung des OH (ob α oder β?) unentschieden blieb. Es sollte versucht werden, das α-Oxyvalerolacton synthetisch darzustellen. Dies gelang vom Aldol aus. Notwendig ist es hierzu, das frisch destillierte Aldol[7]) sofort weiter zu verarbeiten, obwohl sich auch so die Bildung polymerer und kondensierter Prodd. nicht ganz vermeiden läßt. Es wird zu diesem Zwecke in $1^1/_2$ bis 2 Vol. Ä. gelöst, auf — 10° abgekühlt und unter Rühren 1 Mol. feingepulvertes KCN in kleinen Mengen zugesetzt, indem jedesmal die erforderliche Menge HCl sofort zugefügt wurde. Die Rk. verläuft am besten zwischen — 5° und 0°. Das so entstehende flüssige *Nitril*, CH_3–CH(OH)–CH_2–CH(OH)–CN, ist ganz verschieden von der von Lobry de Bruyn[8]) beschriebenen Verb., konnte aber nicht ganz rein erhalten werden. Als Nebenprod. bildet sich das bei 113 bis 114° schm. Isodialdan von Wurtz. Die Umwandlung des Nitrils in das *α-Oxyvalerolacton*,

$$\begin{array}{l}CH_3\text{–}CH\text{–}CH_2\text{–}CH\text{–}OH,\\ \quad\;\;\; | \qquad\qquad\quad |\\ \quad\;\;\; O\text{————}CO\end{array}$$

geschah nach der Methode von Fittig und Schaak[9]). Zur Reinigung wurde es, nach Abscheidung harziger Stoffe, mit Kalkmilch in das Ca-Salz der entsprechenden Dioxyvaleriansäure übergeführt, dieses durch Kochen der Lsg. mit Tierkohle und Auskochen des festen Salzes mit Chlf. gegereinigt und durch HCl zersetzt. Man zieht dann mit Ä. aus, macht den Ä.-Rückstand schwach alkalisch und zieht wieder mit Ä. aus. Das Lacton ist eine dicke neutrale Fl., sll. in W., schwerer in Ä. und Chlf. Im trockenen Vakuum verliert es fortwährend an Gew. *Salze der αγ-Dioxyvaleriansäure.* Das *Calcium-* und *Baryumsalz*, $(C_5H_9O_4)_2Ca$ und $(C_5H_9O_4)_2Ba$, sind amorphe, sehr hygroskopische, in W. und A. ll.

---

[1]) Berlin, Jul. Springer, 2. Aufl., S. 62 (1904); vgl. diesen JB., S. 818. Vgl H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbb. Berlin, Jul. Springer, 1903, S. 373 u. 385. — [2]) Monatsh. Chem. 23, 383 (1902). — [3]) Daselbst, 25, 476. — [4]) Ann. Chem. 334, 68—142. — [5]) Daselbst, S. 85—101. — [6]) Daselbst 299, 7 u. 45; JB. f. 1897, S. 2040. — [7]) Dargestellt nach Orndorff u. Newbury, Monatsh. Chem. 13, 516; JB. f. 1892, S. 1546. — [8]) Bull. soc. chim. [2] 42, 162; JB. f. 1884, S. 1032. — [9]) Ann. Chem. 299, 37; JB. f. 1897, S. 2037.

Verbb., die aus der alkoh. Lsg. durch Chlf. klebrig abgeschieden werden. Das *Zinksalz*, $(C_5H_9O_4)_2Zn + {}^1/_2 H_2O$, kristallisiert aus seiner mittels $ZnCO_3$ bereiteten, nicht zu stark konz. Lsg. in dicken Prismen. In A. l. Durch Kochen mit verd. HCl wird das Lacton in ein isomeres *Isooxyvalerolacton* verwandelt, das dem ursprünglichen äußerlich gleicht, sich aber dadurch von ihm unterscheidet und trennen läßt, daß das aus ihm dargestellte Calciumsalz in A. *unlöslich* ist. Es enthält das OH vielleicht in der β-Stellung. *Salze der αγ-Isodioxyvaleriansäure.* Das *Calciumsalz*, $(C_5H_9O_4)_2Ca$, ist kristallinisch, in W. sehr ll., in A. unl. und wird aus der Lsg. durch A. in harten Krusten abgeschieden. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_9O_4)_2Ba + H_2O$, kristallisiert in kleinen Tafeln, bei schneller Ausscheidung in dichten Massen sternförmiger Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_5H_9O_4Ag$, (aus dem Ca-Salz durch $AgNO_3$ und einige Tropfen A. gefällt) kristallisiert aus wenig w. W. in Nadelbüscheln, die sich beim Berühren mit dem Glasstab plötzlich in große schuppige Blättchen umwandeln (charakteristisch!). Durch Kochen mit verd. HCl wird das Lacton in *Lävulinsäure* umgewandelt. Beim Kochen mit Kalk- oder Barytwasser bleiben beide Lactone (bzw. die betreffenden Oxysäuren) unverändert [1]). — Das zum Vergleich nochmals dargestellte Oxyvalerolacton aus α-Oxypentensäure ist vom α-Oxyvalerolacton bestimmt verschieden, denn es läßt sich durch Kochen mit verd. HCl nicht in ein isomeres Lacton verwandeln und geht leichter in Lävulinsäure über. Es existieren demnach drei isomere Oxyvalerolactone. Beim Destillieren gehen α-Oxyvalerolacton (bei 245 bis 260°) und α-Isooxyvalerolacton (bei 250 bis 253°) wesentlich unverändert über. Dasselbe scheint auch bei dem Oxyvalerolacton aus α-Oxypentensäure der Fall zu sein. — II. Percy Borstelmann und Mark Lurie. Über isomere Äthylcrotonsäuren [2]). — Diäthylglycolsäure (α-Äthyl-α-oxybuttersäure) liefert bei der trockenen Dest. zwei *isomere Äthylcrotonsäuren*, in größerer Menge eine flüssige [3]), die *Äthylisocrotonsäure*, in kleinerer eine feste. Sie lassen sich durch die Calciumsalze trennen, von denen das der Isosäure, wie das der Angelicasäure in heißem W. viel weniger l. ist als in kaltem, während das der festen Äthylcrotonsäure, analog der Tiglinsäure, die entgegengesetzte Löslichkeit zeigt. Äthylisocrotonsäure ist eine ölige, schwach aromatisch riechende Fl. vom $Sdp._{750}$ 199,5°, noch bei — 19° flüssig und ohne Veränderung destillierend. *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$. Sowohl das aus der kalten Lsg. auskristallisierte Salz (Aggregate kleiner Nadeln) als das durch Erhitzen der Lsg. ausgeschiedene enthielt $2H_2O$. Das zum Vergleich dargestellte *Ca-Salz der festen Äthylcrotonsäure* hat die Formel $(C_6H_9O_2)Ca + 5H_2O$ und verwittert etwas an trockener Luft. Beide Salze sind in sd. abs. A. l. und kristallisieren beim Erkalten der Lsg. größtenteils aus. Herrmann [3]) hat

---

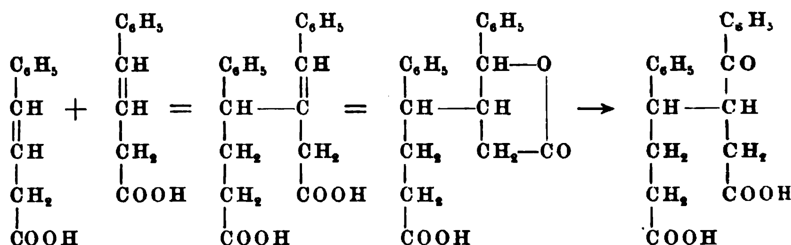
[1]) Im Gegensatz zu den beiden, sich sonst ganz analog verhaltenden Oxycaprolactonen aus Hydrosorbinsäure, welche durch Kochen mit NaOH oder $Ba(OH)_2$ in einander übergehen (Fittig u. Hillert); Ann. Chem. **268**, 39; JB. f. 1892, S. 1613. — [2]) Ann. Chem. **334**, 101—116. — [3]) Die flüssige Säure ist schon von Erlenmeyer beobachtet, Ber. **12**, 1354 (Korresp.); JB. f. 1879, S. 657. Ferner existieren zwei nicht weiter bekannt gewordene Arbeiten von Schülern Erlenmeyers über Äthylcrotonsäuren: P. Silber, Über Diäthylglycolsäure und deren Abkömmlinge; Dissertation, München 1877. A. Herrmann, Über sogenannte ungesättigte Säuren; Dissertation, Zürich 1883.

schon angegeben, daß die flüssige Äthylcrotonsäure beim Erhitzen im Rohr auf 200° in die feste übergehe. Vf. fand, daß dies schon bei längerem Kochen der Äthylisocrotonsäure am Rückflußkühler stattfindet. Für die folgenden Versuche wurde daher nicht destillierte Säure verwendet. Bei der Oxydation der Äthylisocrotonsäure mit Kaliumpermanganat entsteht neben Oxalsäure die von Fittig und Howe[1]) auf gleiche Art erhaltene, in Ä. sehr schwer l. Säure $C_6H_{12}O_4$ vom Smp. 144 bis 145°, welche damals Hexerinsäure genannt wurde und nun *Isohexerinsäure* genannt wird, indem der Name Hexerinsäure auf das früher Isohexerinsäure genannte Oxydationsprod. der festen Äthylcrotonsäure übertragen wird. Das Baryumsalz konnte nicht kristallisiert erhalten werden, wohl aber das in W. und A. ll. *Calciumsalz*, $(C_6H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$. Brom, in Chlf. gelöst, wird von einer eben solchen Lsg. der *Äthylisocrotonsäure* bei — 10° unter Bildung eines *Dibromids*, $C_6H_{10}O_2Br_2$, aufgenommen, das aus Ä. unter Zusatz von P. Ä. in farblosen monoklinen Kristallen vom Smp. 116,5° erhalten wird. Das *Dibromid der festen Äthylcrotonsäure* ist schon bekannt[2]); der Smp. des neu dargestellten wurde jetzt etwas höher, bei 83,5° gefunden. Beide Dibromide liefern beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Gefäß auf 100° oder auch mit Natriumcarbonat eine und dieselbe, nämlich die bei 144° schmelzende *Isohexerinsäure*. Bei dem Dibromid der festen Äthylcrotonsäure findet also eine Umlagerung statt. *α-Äthyl-β-oxybuttersäure*, nach Waldschmidt[3]) aus Äthylacetessigester in größeren Mengen dargestellt und mittels des Zinksalzes gereinigt, gab bei der trockenen Dest. dieselben Prodd. wie α-Äthyl-α-oxybuttersäure, aber gerade in entgegengesetztem Verhältnis, nämlich bei weitem vorherrschend die feste Äthylcrotonsäure (Smp. 41,5°). *Salze der β-Oxysäure.* Das *Calciumsalz*, $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$, scheidet sich aus der wäss. Lsg. erst bei völligem Eindampfen fest aus, aus der heißen alkoh. Lsg. nach dem Konzentrieren (als körniges Pulver). Das Baryumsalz wurde nicht kristallisiert erhalten. Das *Zinksalz*, $(C_6H_{11}O_3)_2Zn + H_2O$, bildet dichte weiße Flocken, in kaltem W. leichter l. als in heißem. — III. Karl Hadorff. Polymerisierung der Phenylisocrotonsäure[4]). — Kocht man Phenylisocrotonsäure mit überschüssiger verd. HCl[5]) am Rückflußkühler, so werden schließlich etwa 65 Proz. derselben in das isomere *Phenylbutyrolacton* verwandelt. Dasselbe Gleichgewicht stellt sich ein, wenn man vom Phenylbutyrolacton ausgeht; etwa 65 Proz. bleiben unverändert, 35 gehen in Phenylisocrotonsäure über. Das Verfahren ist das bequemste zur Darstellung von Phenylbutyrolacton. Steigert man die Konzentration der Salzsäure (1:2 Vol. W., endlich 1:1 Vol.), so treten neben den Hauptprodd. zuerst sehr kleine, dann etwas größere Mengen einer in Ä. sehr schwer

---

[1]) Fittig u. Howe, Ann. Chem. **200**, 40; JB. f. 1879, S. 659; vgl. Fittig u. Ruer, Ann. Chem. **268**, 27; JB. f. 1892, S. 1612. — [2]) Fittig u. Howe a. a. O. — [3]) Ann. Chem. **188**, 240; JB. f. 1875, S. 516. — [4]) Ann. Chem. **334**, 117—128. — [5]) 1 Vol. „käufliche konz. Salzsäure" auf 3 Vol. W. Solche, selbst in den genauesten Vorschriften ganz gebräuchliche Bezeichnungen sind sehr zu bedauern. Es gibt sehr verschiedene „käufliche konz. Salzsäure". Manche Rkk. (wenn auch nicht die vorliegende) sind von der Konz. der Reagenzien so abhängig, daß Differenzen in den Angaben verschiedener Forscher mitunter auf derartige Ungenauigkeiten zurückzuführen sein mögen. Der Ref.

l. Säure auf, die von Fittig[1]) schon früher beobachtet und polymere Phenylisocrotonsäure genannt worden ist. Nach der Analyse und kryoskopischen Mol. Gew.-Best. hat sie die Formel $C_{20}H_{20}O_4$ und wird daher nun *Diphenyloctolactonsäure* genannt. Sie kristallisiert aus 50%igem A. in prachtvollen silberglänzenden Blättchen vom Smp. 179°, ist ll. in A., Essigsäure, Aceton, sehr schwer in W., Ä., CS_2. Durch Titration mit Alkali erweist sie sich als eine einbasische Lactonsäure. Ihre Bildung erklärt Fittig durch die Formeln:



von denen die letztere der durch Oxydation der Lactonsäure entstehenden Diphenylketooctonsäure (s. weiter unten) zukommt. *Salze der einbasischen Diphenyloctolactonsäure. Calciumsalz*, $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ca$, aus der heißen, mit etwas A. versetzten wäss. Lsg. der Säure mit aufgeschlämmtem $CaCO_3$ dargestellt. Kristallinisch (auch aus A.), in nicht gut ausgebildeten Kristallen. *Baryumsalz*, $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ba$; sowohl aus W., wie aus A. nur als klebrige, später erhärtende Masse zu erhalten. *Silbersalz*, $C_{20}H_{19}O_4Ag$. Aus dem Ca-Salz durch $AgNO_3$. Sehr lichtempfindlicher Niederschlag. *Salze der zweibasischen Oxysäure. Baryumsalz*, $C_{20}H_{20}O_5Ba$. Mit der berechneten Menge Barytwasser dargestellt. Zähflüssig, beim Reiben mit dem Glasstab erhärtend. In A. unlöslich. *Silbersalz*, $C_{20}H_{20}O_5Ag_2$, aus der Lsg. des vorigen durch $AgNO_3$ als weißer Niederschlag. Feucht ziemlich lichtempfindlich, in heißem W. etwas l. Durch Oxydation der Diphenyloctolactonsäure mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wurde neben viel Benzoësäure eine zweibasische Ketonsäure, die *Diphenylketoctonsäure*, $C_{20}H_{20}O_5$, gewonnen. Ihr *Baryumsalz*, $C_{20}H_{18}O_5Ba$, wird aus der Lsg. in verd. A. kristallinisch erhalten. Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{18}O_5Ag_2$, ist ein weißer Niederschlag. Natriumamalgam reduziert die Säure wieder zur Diphenyloctolactonsäure. — IV. Franz Stadlmayr. Polymerisierung des Phenylbrombutyrolactons unter Bromwasserstoffabspaltung[2]). — Fittig und Obermüller[3]) hatten aus dem Dibromid der Phenylisocrotonsäure durch Kochen mit W. ein *Phenylbrombutyrolacton* gewonnen, das bei weiterem Kochen mit W. kein Oxylacton, sondern glatt Benzoylpropionsäure lieferte. Durch Zers. des Dibromids mit Na_2CO_3 entstand ein isomeres Phenylbrombutyrolacton und zugleich ein Phenyloxybutyrolacton, das von dem durch Oxydation der Phenylisocrotonsäure erhaltenen verschieden war. Die neue Untersuchung bezweckte die Aufklärung dieses Sachverhalts. Das nach den Angaben

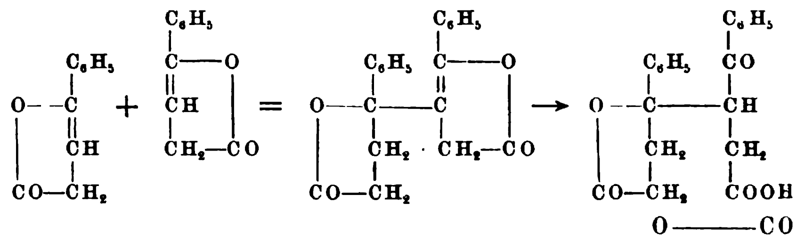
---

[1]) Bei der Einw. von H_2SO_4 auf Phenylisocrotonsäure oder Phenylbutyrolacton: Ann. Chem. 227, 258; JB. f. 1885, S. 1530; auf Phenylitaconsäure: Ann. Chem. 256, 74; JB. f. 1890, S. 1679. — [2]) Ann. Chem. 334, 128—143. — [3]) Daselbst 268, 44, 71; JB. f. 1892, S. 1613.

von Fittig, Obermüller und Schiffer[1]) durch Kochen des Phenylisocrotonsäuredibromids mit W. bereitete Phenylbrombutyrolacton wurde in W. suspendiert und unter Umrühren tropfenweise Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Rk. zugesetzt. Während das Lacton allmählich in Lsg. ging, wurde die Fl. zuerst schön grün, dann blau, gelbbraun, endlich goldgelb; sie enthielt nach dem Stehen über Nacht ausschließlich Benzoylpropionsäure. Anders verlief die Behandlung des gebromten Lactons mit kalter konz. Natronlauge (25%iger, später wurde noch $^1/_2$ Vol. W. zugesetzt). Färbungen traten nicht ein, sondern allmähliche Auflösung zu einer goldgelben Fl. Nach 24 Stdn. hatte sich eine feste Substanz (Diphenyloctendilacton, s. w. unten) abgesetzt, die Lsg. enthielt nur Spuren von Benzoylpropionsäure, dagegen zwei isomere Säuren $C_{20}H_{18}O_5$, die sich als Ketolactonsäuren erwiesen. Ihre Trennung beruht darauf, daß beim Behandeln mit Kalkwasser der Lactonring der einen leicht aufgespalten wird unter Bildung eines ll. Salzes, während die andere widerstandsfähiger ist und ein schwerer l. Calciumsalz der Lactonsäure bildet. 1. *Diphenylketoctolactonsäure*, $C_{20}H_{18}O_5 + 3H_2O$. Kristallisiert aus wasserhaltigem Ä. in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern und bei 80° wasserfrei werden, ll. in Chlf., ziemlich schwer in 50%igem A. und heißem W., unl. in CS_2 und kaltem W. Aus absolutem Ä. kristallisiert die Säure in wasserfreien mikroskopischen Nädelchen. Die wasserfreie Säure bräunt sich bei 180 bis 185°, schm. bei 195 bis 197° und bleibt dann flüssig. Sie neutralisiert in der Kälte 1 Mol. NaOH, in der Wärme noch ein zweites. Letztere Lsg. wird beim Verdampfen wieder alkalisch unter teilweiser Rückbildung der Lactonbindung. Wegen der Leichtigkeit der Lactonspaltung muß zur Darst. des *Calciumsalzes*, $(C_{20}H_{17}O_5)_2Ca + 2^1/_2H_2O$, ein großer Überschuß von Kalkwasser und Erwärmung vermieden werden. Es ist schwer l. und kristallisiert aus heißem W. in kleinen, glänzenden, konzentrisch gruppierten Nadeln. Das ll. *Calciumsalz der zweibasischen Säure*, $C_{20}H_{18}O_6Ca$ (bei 140° getrocknet), ist nur durch vollständiges Eindampfen fest zu erhalten. Aus beiden Säuren wird durch HCl die Lactonsäure zurückerhalten. Daß dieselbe zugleich eine Ketonsäure ist, wurde durch Darst. des *Phenylhydrazons*, $C_{26}H_{22}N_2O_3$, bewiesen, bei dessen Bildung (ebenso wie beim Hydrazon der Benzoylpropionsäure) zugleich Anhydrisierung eintritt ($C_{20}H_{18}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = C_{26}H_{22}N_2O_3 + 2H_2O$). Es wird aus seiner Lsg. in möglichst wenig kaltem Bzl. durch Zusatz von P. Ä. in gelben Kristallwarzen abgeschieden und ist sehr zersetzlich. 2. Die *Isodiphenylketoctolactonsäure*, $C_{20}H_{18}O_5$, kristallisiert in kleinen, wasserfreien, monoklinen Prismen und ist in allen Lösungsmitteln etwas schwerer l. als die isomere. Sie schm. nach vorheriger Bräunung bei 202 bis 206° und bleibt dann flüssig. Die beiden *Calciumsalze* gleichen in ihrer Löslichkeit denen der isomeren Säure, jedoch kristallisiert das der einbasischen Lactonsäure, $(C_{20}H_{17}O_5)_2Ca$, aus sd. W. in *wasserfreien* Nadeln. Beide geben mit HCl die ursprüngliche Lactonsäure. Das *Diphenyloctendilacton*, $C_{20}H_{16}O_4$ (s. oben), kristallisiert aus heißem A. in glänzenden Nadeln, die sich bei 210° unter Bräunung zersetzen. Nach Zus. und Löslichkeits-

[1]) Ann. Chem. **268**, 71; JB. f. 1892, S. 1613.

verhältnissen ist es identisch mit einem von Kugel[1]) beim Erhitzen von Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid neben (dem isomeren) Phenylcrotonlacton erhaltenen Körper. Bei der Behandlung mit Kalkwasser traten dieselben Erscheinungen ein wie bei der Darstellung der Calciumsalze der beiden Lactonsäuren, jedoch bildet sich überwiegend die (mit 3 H_2O kristallisierende) Diphenylketoctolactonsäure. Außerdem entstand hierbei noch eine andere wasserfreie Lactonsäure von derselben Zus., die sich durch ihren Smp., 170 bis 171°, von den beiden obigen unterscheidet. Fittig stellt die Bildung des Diphenyloctendilactons und der Ketolactonsäuren durch die Formeln dar:



wobei das ungesättigte Lacton, das auch die Formel C_6H_5—$\overset{\text{O————CO}}{\text{CH—CH=CH}}$ besitzen kann, das erste aus dem Phenylbrombutyrolacton C_6H_5—$\overset{\text{O————CO}}{\text{CH—CHBr—CH}_2}$ durch HBr-Abspaltung entstandene Prod. ist. *S.*

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Nicolaus Zelinsky in Moskau. Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere Fettsäuren, aus Rohnaphta bzw. deren Fraktionen. [D. R.-P. Nr. 151880][2]). — Durch Zusatz von Mg zu dem durch Chlorieren der Erdölfraktionen erhaltenen, in wasserfreiem Ä. gelösten Gemisch bei Ggw. eines katalytischen Mittels (S . CH_3J . $AlCl_3$, HCl, HJ) und darauffolgendes Einleiten trockener CO_2 unter Abkühlung erhält man komplexe Mg-organische Säuregemische, welche, mit angesäuertem W. zers., wäss. Lsgg. der Mg-Salze der organischen Säuren liefern. Nach diesem Verfahren können bisher durch ihren hohen Herstellungspreis von der technischen Verwertung ausgeschlossene Säuren und Säuregemische (wie Hexahydrobenzoësäure, Capronsäure, Isocapronsäure usw.) billig und in guter Ausbeute erhalten und durch Esterbildung und Behandlung mit Glycerin in technisch verwertbare Verbb. übergeführt werden. *Oett.*

René Locquin. Verfahren zur Charakterisierung der Fettsäuren[3]). — Das Verfahren ist analog dem von Bouveault[4]) zur Charakterisierung der AA. vorgeschlagenen und besteht darin, den *Acetolester* der Säuren CH_3—CO—CH_2O—COR darzustellen und aus diesem das *Semicarbazon* zu bilden, das durch seinen Smp. definiert ist. Zur Ge-

---

[1]) Ann. Chem. 299, 55; JB. f. 1897, S. 2041. — [2]) Patentbl. 25, 965. — [3]) Compt. rend. 138, 1274—1276. — [4]) Daselbst, S. 984.

winnung der Acetolester, von denen bis jetzt nur die der Ameisensäure und Essigsäure bekannt sind, wird in die äther. Lsg. der Säure 1 At. Natrium in Drahtform eingetragen und nach Beendigung der Rk. 1 Mol. Monochloraceton zugefügt, hierauf der Ä. verdunstet und der Rückstand etwa 4 Stunden im Ölbade auf 120 bis 130° erhitzt: $CH_3-CO-CH_2Cl + NaCO_2R = CH_3-CO-CH_2-O-COR + NaCl$. Die erkaltete Masse wird in W. gelöst, mit Ä. extrahiert, die äther. Lsg. getrocknet, der Ä. verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 70 bis 75 Proz. Sdpp. einiger Acetolester: *Buttersäureacetolester*, $C_7H_{12}O_3$, 106 bis 107° (25 mm), *Capronsäureacetolester* 107 bis 108° (10 mm), *Decylsäureacetolester* 165 bis 170° (25 mm), *Myristinsäureacetolester*, $C_{17}H_{32}O_3$, 224 bis 226° (26 mm), Smp. 42°. Zur Darst. der Semicarbazone werden die Ester mit Semicarbazid in essigsaurer Lsg. behandelt. *Semicarbazon des Essigsäureacetolesters.* Aus Methylalkohol in Nadeln vom Smp. 147 bis 148°, ziemlich l. in W. *Semicarbazon des Buttersäureesters.* Aus Ä. in Nadeln vom Smp. 81 bis 82°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. *Semicarbazon des Capronsäureesters.* Aus Bzl., P.Ä. oder aus verd. A. kristallisiert, Smp. 90°. *Semicarbazon des Decylsäureesters*, Smp. 103 bis 104°, l. in sd. Bzl. *Semicarbazon des Myristinsäureesters.* Aus sd. Methylalkohol in Blättchen vom Smp. 110 bis 110,5°. Die korr. Smpp. sind um 1 bis 2° höher. *S.*

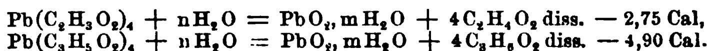
L. Francesconi und U. Cialdea. Über gemischte organisch-anorganische Anhydride [1]). — In eigens konstruierten Apparaten lassen Vff. Nitrosylchlorid auf gut gekühlte Silbersalze organischer Säuren tropfen und erzeugen so die Anhydride zwischen organischer Säure und salpetriger Säure, z. B.: $H_3C.COOAg + ClNO = H_3C.COONO + AgCl$. Das *Nitrosylformiat* explodiert sofort bei der Bereitung, das *Nitrosylacetat*, $H_3C.COONO$, und das *Nitrosylpropionat*, $H_3C.H_2C.COONO$, werden als goldgelbe Fll. erhalten, die im CO_2-Strome bei 40° bzw. 60 bis 70° destilliert werden können, sich im Dunkeln im geschlossenen Rohre einige Zeit halten, sich aber im Lichte in die Anhydride der organischen Säuren und N_2O_3 zers. Mit W. zers. sich die gemischten Anhydride in organische Säure und N_2O_3, z. B.: $2CH_3.COONO + H_2O = 2CH_3COOH + N_2O_3$. Mit noch größeren Schwierigkeiten ist die Bereitung kleiner Mengen von *Nitrosylbenzoat*, C_6H_5COONO, von ähnlichen Eigenschaften, verbunden. *Fro.*

Albert Colson. Einwirkung des Chlors auf die wasserfreien Acetate [2]). — Isobuttersäure löst in der Kälte Mennige auf, eine Trennung der entstandenen Salze durch Kristallisation ist aber nicht möglich. Leitet man in die durch Eiswasser gekühlte Lsg. trockenes Chlor, so scheidet sich nur Chlorblei aus, das Filtrat gibt beim Verdunsten im Vakuum oktaëdrische, bei 109° schm. Kristalle von *Bleitetraisobutyrat*, die durch W. unter Abscheidung von PbO_2 zers. werden. *Bleitetra-n-butyrat* kann auf diesem Wege nicht gewonnen werden. Daß es existenzfähig ist, kann man daraus schließen, daß Bleitetraacetat beim Erwärmen mit 10 Tln. Buttersäure im Wasserbade unter Minderdruck ein Destillat von Essigsäure gibt. In derselben Weise, jedoch

---

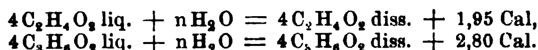
[1]) Gazz. chim. ital. 34, I, 435—446. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 422—430; vgl. JB. f. 1903, S. 810.

unter Anwendung von nur 4 Moll. Säure auf 1 Mol. Bleitetracetat werden *Bleitetrapalmitinat*, $Pb(C_{16}H_{31}O_2)_4$, und *Bleitetrastearinat*, $Pb(C_{18}H_{35}O_2)_4$, gewonnen. Der Rückstand entspricht nach Abpressen der noch anhängenden Essigsäure obigen Formeln. Die Verbb. sind weiß, kristallinisch, fettig anzufühlen, vom Smp. 88 bis 91° bzw. 102 bis 103°, schnell veränderlich durch A. und Alkalilsgg., schwer durch W., welches sie nicht benetzt. Die Salze des vierwertigen Bleis sind endothermische Verbb. Bei der Zers. mit W. wird Wärme absorbiert:



$$Pb(C_2H_3O_2)_4 + nH_2O = PbO_2, mH_2O + 4C_2H_4O_2 \text{ diss.} - 2{,}75 \text{ Cal},$$
$$Pb(C_3H_5O_2)_4 + nH_2O = PbO_2, mH_2O + 4C_3H_6O_2 \text{ diss.} - 4{,}90 \text{ Cal}.$$

Unter denselben Bedingungen gaben



$$4C_2H_4O_2 \text{ liq.} + nH_2O = 4C_2H_4O_2 \text{ diss.} + 1{,}95 \text{ Cal},$$
$$4C_3H_6O_2 \text{ liq.} + nH_2O = 4C_3H_6O_2 \text{ diss.} + 2{,}80 \text{ Cal}.$$

Die thermischen Verhältnisse werden noch weiter besprochen. — Über die Acetate der alkalischen Erden ist schon berichtet worden [1]. *S.*

Siemens u. Halske, Aktiengesellschaft, in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Isoliermassen für elektrische Zwecke. [D. R.-P. Nr. 147688] [2]. — Die Salze gesättigter Fettsäuren (stearin-, palmitinsaure Salze) werden entweder für sich allein oder mit anderen nicht ungesättigte Fettsäuren enthaltenden Stoffen zusammen für sich oder mit Kautschuk, Guttapercha usw. vulkanisiert. *Oett.*

Ezio Comanducci. Über eine neue Reaktion der Ameisensäure [3]. — Ameisensäure gibt mit Natriumbisulfit eine charakteristische Gelbfärbung. Noch 1 Proz. der Säure kann mit dieser Rk. in Formalin, Methylalkohol, Glycerin und Essigsäure nachgewiesen werden. 2,5 ccm der zu untersuchenden Fl. werden mit 25 ccm W. verd., 15 Tropfen konz. Bisulfitlsg. hinzugegeben, geschüttelt und etwas erwärmt. Eine dabei auftretende gelbrote Färbung zeigt Ameisensäure an. *Fro.*

H. Stanley. Löslichkeit einiger Salze der niederen Fettsäuren [4]. — Die nachfolgenden Salze wurden aus Ameisensäure und dem betreffenden Carbonat dargestellt. *Ameisensaures Ca* [5], *ameisensaures Ba*, $(HCOO)_2Ba$, monokline Prismen, *ameisensaures Sr*, $(HCOO)_2Sr + 2H_2O$, rhombisch-hemiëdrische Kristalle. Bestimmungen der Wasserlöslichkeit bei verschiedenen Temperaturen ergaben, daß die Kurve beim Ca-Salz nahezu eine Gerade, beim Ba-Salz stärker gekrümmt ist und beim Sr-Salz zwischen 80 und 90° als Folge von Wasserabspaltung einen Knick zeigt. *Fa.*

E. A. Behrens und Joh. Behrens in Bremen. Verfahren zur Darstellung konzentrierter Essigsäure aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd. [D. R.-P. Nr. 146103] [6]. — Das in 50%iger Essigsäure gelöste Calciumacetat wird durch SO_2 im Überschuß zers., das entstandene Calciumsulfit abfiltriert oder die Essigsäure abdestilliert. *Oett.*

A. J. Batschinski. Polymerisation der orthomeren Flüssigkeiten, insbesondere der Essigsäure [7]. — Die Methoden, welche Vf. früher

[1] A. a. O. — [2] Patentbl. 25, 117. — [3] Rend. della R. Accad. d. Scienze Fisiche e Matematiche d. Napoli 1904; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1168. — [4] Chem. News 89, 193; vgl. Groschuff, Ber. 36, 1783; JB. f. 1903, S. 807 f. — [5] Vgl. Lumsden, Chem. Soc. J. 1902, S. 355. — [6] Patentbl. 25, 2. — [7] Bull. Soc. Imp. d. Naturalistes de Moscou 1903; Ref. Chem. Centr. 75, I, 868.

abgeleitet hat, um den Polymerisationsgrad orthomerer Fll., das sind Fll., deren gesättigter Dampf den gleichen Komplexitätsgrad besitzt, zu bestimmen, werden jetzt auf Essigsäure angewendet. Es wird gefunden im Mittel: Polymerisationsgrad bei 100° 1,7, bei 150° 1,6, bei 200° 1,5, bei 250° 1,4, bei 300° 1,3. *Fro.*

Alfred Wohl in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Acetylchlorid. [D. R.-P. Nr. 151864][1]). — Zur Gewinnung von *Acetylchlorid* aus Calciumacetat und Sulfurylchlorid wird das Gemisch der Komponenten einem andauernden Mahlprozeß bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur unterworfen. *Sd.*

Albert E. Leach und Hermann C. Lythgoe. Cideressig und Vorschläge zu seiner Prüfung[2]). — An reinen *Cideressig* sind folgende Anforderungen zu stellen. Er muß mindestens 4,5 Proz. Essigsäure und mindestens 2 Proz. Trockenrückstand, in letzterem mindestens 6 Proz. Asche enthalten. Die Alkalinität von 1 g Asche soll mindestens 62 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entsprechen. Mindestens 50 Proz. der Phosphate sollen in W. l. sein. Der Zuckergehalt soll 25 Proz. des Trockenrückstandes nicht übersteigen und durch Inversion nicht vermehrt werden. Die Polarisation im 200 mm-Rohre soll für den unverd. Essig zwischen — 0,1 und — 4,0° (Ventzke-Skala) betragen. *Äpfelsäure* ist sowohl durch die $CaCl_2$-Probe, als durch die Bleiessigprobe nachzuweisen. Wie diese Proben und die quantitativen Bestimmungen auszuführen sind, wird eingehend beschrieben. Für gewöhnlich genügen die Bestimmung der Säure und der Trockensubstanz, die Polarisation und die beiden Äpfelsäureproben. *Fa.*

G. Antonio Venturi. Nachweis von freier Schwefelsäure im Essig[3]). — Ein *Essig* zeigt für sich eine Drehung von 0,2, nach Zusatz von 10 Proz. Zucker eine solche von 61,9 und nach einstünd. Erhitzen auf 70° eine solche von 52,2. — Nach Zusatz von 1 Proz. H_2SO_4 zeigt der Essig eine Drehung von 0,2, nach Zusatz von 10 Proz. Zucker eine Drehung von 61,3 und nach einstünd. Erhitzen auf 70° eine Linksdrehung von 18,3. — Die Essigproben werden mit neutraler Tierkohle entfärbt. Die Bereitung dieser neutralen Tierkohle ist die zeitraubendste Arbeit bei dem ganzen Verfahren. Mengen von über 0,75 Proz. H_2SO_4 können so auf einfache Weise nachgewiesen werden. *Fro.*

C. Rossi. Bestimmung der freien Schwefelsäure in Handelsessigsäure[4]). — Man kann die H_2SO_4 in *Essigsäure* mittels Methylorange als Indicator titrieren, falls man ein Lösungsmittel wählt, das den Dissoziationsgrad der Essigsäure herabsetzt. In A., in Formaldehyd, am besten in Aceton läßt sich die Titration ausführen. Werden z. B. 10 ccm einer 40%igen Essigsäure mit 6,5 ccm Aceton versetzt, so kann die H_2SO_4 bei Ggw. von Methylorange direkt mit $^1/_{10}$ n-NaOH titriert werden. *Fro.*

Albert G. Stillwell. Bestimmung von Essigsäure im essigsauren Kalk[5]). — Die Proben sind bei Luftabschluß aufzubewahren. Die

---

[1]) Patentbl. 25, 1124. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 375—382. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 36, 743—750; Ref. Chem. Centr. 75, I, 316—317. — [4]) L'Industria chimica 6, 253—254; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1165—1166. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 305—306.

Bestimmung geschieht durch Dest. mit P_2O_5 in vorgelegte titrierte Lauge. Die Methode ist eingehend beschrieben. *Fa.*

W. M. Grosvenor jun. Analyse des käuflichen essigsauren Kalkes[1]). — Es wird darauf hingewiesen, daß der käufliche *essigsaure Kalk* auf Grund seiner Herstellungsweise ein sehr kompliziertes Gemisch und daß für die Analyse die Probenahme von hoher Wichtigkeit ist. Von den üblichen Methoden ist die Dest. mit P_2O_5 allen anderen vorzuziehen; als Vorlage eignet sich eine $Ba(OH)_2$-haltige Natronlauge, welche einen CO_2-Gehalt des essigsauren Kalkes anzeigt. Die Methode und ihre Fehlerquellen werden eingehend beschrieben, die Apparatur durch verschiedene Zeichnungen erläutert. *Fa.*

L. Bouveault und A. Wahl. Über die Isonitrosoessigsäureester[2]). — Durch Einw. von salpetriger Säure der verschiedensten Bildungsweise auf Acetessigester ist stets *Nitrosoacetessigester* erhalten worden. Dagegen beobachteten Bouveault und Locquin[3]) bei der Behandlung substituierter Acetessigester mit Nitrosylsulfat in schwefelsaurer Lsg. Abspaltung von Essigsäure und Bildung von *Oximsäureestern* gemäß der Gleichung $CH_3{-}CO{-}CHR{-}CO_2C_2H_5 + NO_2H = CH_3{-}COOH + CR({=}NOH){-}CO_2C_2H_5$. Ebenso verhält sich der Acetessigester selbst. Man löst 50 g Acetessigester unter Vermeidung stärkerer Erwärmung in 125 bis 150 g H_2SO_4, kühlt auf — 10° ab und tropft eine Lsg. von 50 g Bleikammerkristallen in 75 g H_2SO_4 hinzu. Die Temperatur darf hierbei 0° nicht übersteigen. Man gießt dann auf 300 bis 400 g Eis und extrahiert 5- bis 6 mal mit Ä. Der mit W. und Sodalösung gewaschene Auszug wird nach dem Abdestillieren des Ä. im Vakuum destilliert. Bei 110 bis 115° (15 mm) geht als farblose Fl. *Isonitrosoessigester*, $CH(NOH)CO_2C_2H_5$, über, der nach dem Erstarren aus Ä. + P. Ä. in langen zerfließlichen Nadeln vom Smp. 35° kristallisiert. Ausbeute 75 Proz. der Theorie. Der Ester ist ll. in W. und allen organischen Lösungsmitteln. Durch Stehen mit verd. Kalilauge wird er verseift. Die freie *Nitrosoessigsäure* kristallisiert aus Ä. und P.Ä. in schönen Prismen vom Smp. 143 bis 144°. Die früheren Angaben[4]) beziehen sich auf unreine Verbb. Der Nitrosoessigester hat stark saure Eigenschaften, er löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Mit Natrium unter Ä. gibt er ein *Natriumsalz*, $C_6H_6NO_3Na$, das aus wäss. A. umkristallisierbar ist. Essigsäureanhydrid führt den Nitrosoessigester unter Wasserentziehung in *Cyanameisensäureester*[5]) über. *Isonitrosoessigsäuremethylester*, $C_3H_5NO_2$, wird analog dargestellt. Aus Ä. + P.Ä. schöne Prismen vom Smp. 55°, Sdp.$_{15}$ gegen 100°, äußerst l. in W. *Isonitrosoessigsäureisobutylester*, $C_6H_{11}NO_3$; dicke, schwach gefärbte Fl. vom Sdp.$_{10}$ 117 bis 118°, fast unl. in W. $D._0^4 = 1{,}082$. *S.*

L. Bouveault und A. Wahl. Die Einwirkung von N_2O_3 und N_2O_4 auf die Nitrosoessigester[6]). — Isonitrosomalonsäureester wird durch Einw. von N_2O_4 in ein Gemenge von Mesoxalsäureester und

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 530—535. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 675—679. — [3]) Compt. rend. **135**, 180. — [4]) Vgl. Cramer, Ber. **25**, 715; JB. f. 1892, S. 1382. — [5]) Weddige, J. pr. Chem. [2] **10**, 198; JB. f. 1874, S. 550; Nef, Ann. Chem. **287**, 277; JB. f. 1895, S. 1467. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 679—682.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1904

Fünftes Heft
(Ausgegeben Februar 1906)

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1906

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

A.	bezeichnet	Dr. *F. Auerbach* in Berlin.
Ba.	„	Dr. *H. Barschall* in Berlin.
Bsch.	„	Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
Fa.	„	Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.
Fro.	„	Professor Dr. *E. Fromm* in Freiburg i. Br.
Fu.	„	Dr. *W. Fulda* in Griesheim am Main.
O. H.	„	Professor Dr. *O. Hecht* in Würzburg.
Kp.	„	Geh. Reg.-Rat Dr. *W. Kerp* in Berlin.
Lw.	„	Dr. *J. Lewin* in St. Petersburg.
Ld.	„	Hofrat Professor Dr. *E. Ludwig* in Wien.
Oett.	„	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
R.	„	Privatdozent Dr. *M. Roloff* in Hagen i. Westf.
Rh.	„	Dr. *W. Roth* in Breslau.
S.	„	Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *H. Salkowski* in Münster i. W.
Si.	„	Dr. *A. Siemens* in Griesheim am Main.
Sd.	„	Professor Dr. *W. Suida* in Wien.
Tl.	„	Dr. *W. Theel* in Spandau.
Tr.	„	Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.

Nitromalonsäureester verwandelt [1]). Isonitrosoessigester verflüchtigt sich im Dampfe von N_2O_4, darauf tritt Erwärmung und Gasentwickelung ein, endlich scheiden sich Kristalle von *Oximidonitroessigester*, $C(NOH)(NO_2)CO_2C_2H_5$ [2]), aus (Smp. 61° unter Zers.). Die Mutterlauge enthält *Bisanhydronitroessigester*, entstanden durch Zers. des Oximidonitroesters, $2C(NOH)(NO_2)CO_2C_2H_5 = 2NO_2H + [C(NO)CO_2C_2H_5]_2$. Da die Absicht, Glyoxylsäure zu erhalten, auf diesem Wege nicht erreicht wurde, ließen die Vff. N_2O_3 auf Isonitrosoessigester einwirken. Der Ester verwandelt sich in eine dunkle Fl. und erhitzt sich. Wird die Operation unter abwechselnder Abkühlung mit Eis und Wiedererwärmung bis zur vollständigen Sättigung mit N_2O_3 fortgesetzt und dann im Vakuum destilliert, so tritt eine heftige Zers. ein; es destillieren zuerst einige Tropfen einer gelben, stark reduzierenden, aldehydartig riechenden Fl., dann Bisanhydronitroessigester. Vor der Dest. enthält das Rk.-Prod. viel mehr des Silber reduzierenden Körpers (neben Nitrosoimidoessigester = „Nitrol"), doch gelang seine Gewinnung nicht. — Wird Isonitrosoessigsäureisobutylester derselben Einw. von N_2O_3 unterworfen und das Prod. zur Vermeidung der heftigen Rk. bei der Dest. zuvor mit 4 bis 5 Gew.-Tln. Isobutylalkohol verd., so gehen zunächst Isobutylnitrit und W. über. Man destilliert dann im Vakuum weiter und erhält 2 Fraktionen: 1. *Glyoxylsäureisobutylester*, $CHO—COOC_4H_9$ (25 Proz. des angewendeten Esters), eine durchdringend riechende, gelbe Fl. vom $Sdp._{15}$ 75 bis 80°, die sich mit W. stark erwärmt und dabei dickflüssig und farblos wird. Sie red. ammoniakalische Silberlsg. und gibt ein *Semicarbazon*, das aus sd. verd. A. in weißen, bei 214 bis 215° schm. Blättchen kristallisiert. 2. *Bisanhydronitroessigsäureisobutylester*, $(C_6H_9NO_3)_2$, eine dicke, gelbliche, in W. unl. Fl. vom $Sdp._{15}$ 180 bis 185°, $D^4_0 = 1{,}156$ (50 Proz.). Mit NH_3 entsteht daraus das bei 254° schm. *Amid*. Bei den ersten Versuchen wurde das Prod. der Einw. von N_2O_3 auf Isonitrosoisobutylacetat direkt destilliert und hierbei ein Glyoxylsäureester erhalten, der freie *Glyoxylsäure* enthielt [nachgewiesen durch das *Phenylhydrazon* vom Smp. 143 bis 145° und das *Semicarbazon*, das aus heißer, 30- bis 40%iger Ameisensäure (in anderen Solventien ist es fast unl.) in kleinen weißen Körnchen vom Smp. 240° (unter Zers.) kristallisiert]. S.

L. Bouveault und A. Wahl. Darstellung der Nitroessigsäureester [3]). — Die von den Vff. [4]) beobachtete Bildung von *Nitroessigester* durch Zers. von α-Nitrodimethylacrylsäureester durch Ammoniak gemäß der Gleichung $(CH_3)_2C{=}C(NO_2)COOC_2H_5 + H_2O = (CH_3)_2CO + CH_2(NO_2)—CO_2C_2H_5$, gibt zwar vorzügliche Ausbeuten an Nitroessigester, eignet sich aber wegen ihrer Umständlichkeit nicht zur Darst. größerer Mengen. Ebensowenig die Bildung aus Nitromalonsäureester durch Kali [5]), das besser durch Natriumäthylat ersetzt wird. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist den Vff. die ausgiebige Darst. von Nitroessigsäureestern durch Nitrieren von Acetessigestern in Essigsäure-

[1]) Bouveault u. Wahl, Bull. soc. chim. [3] 29, 963—966; JB. f. 1903, S. 855. — [2]) Jowitschitsch, Ber. 28, 1215 u. 35, 152; JB. f. 1895, S. 1116. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 847—854. — [4]) Daselbst [3] 25, 810. — [5]) Bouveault u. Wahl, JB. f. 1903, S. 817.

anhydridlösung bei bestimmter Temperatur gelungen. *Mononitroessigsäureäthylester*, $CH_2(NO_2)CO_2C_2H_5$. In eine auf 35° erwärmte Mischung von 50 g Acetessigester mit 25 g Essigsäureanhydrid wird unter beständigem Rühren mittels eines Luftstromes eine kalte Mischung von 27 g absoluter Schwefelsäure und 27 g Essigsäureanhydrid langsam eingetropft. Die Temperatur muß zwischen 32 und 34° liegen. Mitunter färbt sich die Fl. plötzlich braun; man muß dann sofort mit kaltem W. kühlen und erst nach dem Verschwinden der Färbung die Nitrierung fortsetzen. Das Rohprod. wird in W. gegossen und damit gut durchgeschüttelt, das ausgeschiedene Öl in Ä. aufgenommen, die äther. Lsg. mit W. wiederholt gewaschen, dann mit kohlensaurem Alkali geschüttelt. Der Ä. hinterläßt beim Verdunsten 20 bis 25 g *Bisanhydronitroessigester*, $(CNO{-}CO_2C_2H_5)_2$. Die alkalische Lsg. scheidet beim Ansäuern ein Öl ab, das in Ä. aufgenommen und nach dem Waschen und Verdunsten des Ä. im Vakuum destilliert wird. Zuerst geht Essigsäure über, dann entweichen zwischen 60 und 95° Zwischenprodd. von Dinitroessigester, endlich bei 95 bis 100° der gelbliche *Mononitroessigester* (22 g). Zur vollständigen Reinigung wird er nochmals in Soda gelöst und wieder gefällt. Farblose Fl. vom $Sdp._{12}$ 95 bis 98°. Das *Kaliumsalz* entspricht der Formel $C_4H_6NO_4K$. *Nitroessigsäuremethylester*, $C_3H_5NO_4$, wird in analoger Weise gewonnen (Ausbeute 40 Proz.). Farblose, bewegliche Fl. vom $Sdp._{16}$ 94 bis 95°, etwas l. in W. Das durch Einleiten von NH_3 in die äther. Lsg. erhaltene *Ammoniumsalz*, $C_3H_4NO_4 . NH_4$, kristallisiert aus Methylalkohol in weißen, in W. l. Blättchen. Der Ester ist kürzlich von Wieland erhalten und als in W. in allen Verhältnissen l. beschrieben worden. *Nitroessigsäureisobutylester*, $C_6H_{11}NO_4$, wird auf analoge Art mit 45 bis 50 Proz. Ausbeute gewonnen. $Sdp._8$ 102°. Sein *Kaliumsalz*, $C_6H_{10}NO_4K$, kristallisiert aus sehr wenig w. W. in weißen Blättern. Als Nebenprod. dieses Esters wurde *Diketobuttersäureisobutylester* erhalten, den die Vff. schon früher [1]) bei der Einw. von salpetriger Säure auf Acetessigsäureisobutylester erhalten hatten. Er bildet ein gelbes Öl vom $Sdp._{15}$ 110° (annähernd). Durch W. wird die Verb. entfärbt, mit Semicarbazid gibt sie ein *Semicarbazon* vom Smp. 255°. S.

Wilhelm Steinkopf. Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils [2]). — *Monochlormalonestersaures Kalium*, $COOC_2H_5{-}CHCl{-}COOK$, wird erhalten, indem man unter Kühlen und Rühren Chlormalonsäureester (170 g), in absolutem A. gelöst, langsam mit einer Lsg. von Kali (47 g) in absolutem A. zusammenbringt, die neutral gewordene Fl. vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit viel Ä. versetzt und den Niederschlag mit Ä. wäscht. Weiße amorphe Masse, ll. in W., ziemlich l. in A., unl. in Ä. Bei der Dest. dieses Salzes mit wäss. Lsg. von KNO_2 wurde statt des erwarteten Nitroessigesters Chloressigester erhalten, der auch durch Dest. des chlormalonestersauren Kaliums mit W. allein entsteht. Zur Dest. von Nitroessigester wurde deshalb die neuere Methode von Bouveault und Wahl [3]) benutzt und der rohe Ester durch Einleiten von NH_3 in seine äther. Lsg. sogleich in sein Ammoniumsalz über-

[1]) Compt. rend. 138, 1221. — [2]) Ber. 37, 4623—4627. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat.

geführt. Erhitzt man dieses mit 10 bis 15 Tln. konz. alkoh. NH_3 im Rohre zwei Stunden auf 100°, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbliche Nadeln von *Nitroacetamidammonium*, $C_2H_7N_3O_3$, vom Smp. 152° aus, das beim Umkristallisieren aus verd. A. (bräunlichgelbe, glänzende Nadeln) unverändert bleibt. Das freie *Nitroacetamid*, $C_2H_4N_2O_3$, wird daraus durch Ansäuern mit verd. H_2SO_4, Sättigen mit NaCl und Ausäthern in weißen Nadeln erhalten, die, aus Bzl. umkristallisiert, unter Zers. bei 101 bis 102° schm. F. Ratz[1]) gibt die Smpp. der beiden Verbb. etwas niedriger (148 bzw. 98°) an. Außer dem Ag-Salz sind auch das Cu- und Pb-Salz des Nitroacetamids explosiv, letzteres noch stärker als das Ag-Salz. Das Nitroacetamid scheint noch in einer zweiten Form zu existieren, die auch bei 102° schm., sich aber erst bei 126 bis 128° zers. S.

Lespieau. Über die β-Brombuttersäure[2]). — Allylcyanid verwandelt sich beim Sättigen mit HBr in der Kälte in eine kristallinische Masse, wahrscheinlich ein Bromhydrat des Nitrils. Löst man dieselbe in konz. Bromwasserstoffsäure und setzt nach 1 Stde. W. zu, so scheidet sich *β-Brombutyramid*, $CH_3-CHBr-CH_2-CONH_2$, in Kristallen aus, die, aus sd. Chlf. umkristallisiert, bei 92 bis 93° schm. Es wird durch heiße verd. HBr in die tatsächlich noch unbekannte *β-Brombuttersäure*, $CH_3-CHBr-CH_2-COOH$, vom Smp. 17 bis 18° und $Sdp._{16}$ 122° übergeführt. Der *Äthylester* sd. bei 183° (755 mm). Der bisher unbekannte Smp. der α-Brombuttersäure wurde bei — 4° gefunden. Zusammenstellung:

	Schmelzpunkt		Siedepunkt des Äthylesters
	der Brombuttersäure	des Amids	
α	— 4°	108°	178°
β	+ 18°	92°	183°
γ	+ 32°	unbekannt	192°

Die β-Brombuttersäure wird schon durch n-Kalilauge in feste *Crotonsäure* (Smp. 72°) verwandelt, Oxysäure oder Lacton entsteht hierbei nicht. Ebenso wird aus β-Brombutyramid das *Crotonsäureamid*, $CH_3-CH=CH-CONH_2$, vom Smp. 152°[3]), erhalten. S.

W. Marckwald. Über asymmetrische Synthese[4]). — Die bisherigen Versuche, eine symmetrisch konstituierte Verb. unter intermediärer Benutzung optisch aktiver Substanzen in eine optisch aktive Verb. zu verwandeln, sind erfolglos geblieben, so z. B. der Versuch Kippings, die Benzolameisensäure nach Überführung in den Bornylester und Red. desselben zu Mandelsäurebornylester durch Verseifung in aktive Mandelsäure zu verwandeln, obwohl a priori anzunehmen war, daß die beiden asymmetrischen Mandelsäureester in ungleicher Menge entstehen müßten. Auf folgende Art ist es Vf. gelungen, aus der symmetrischen *Methyläthylmalonsäure* eine *optisch aktive Valerian-*

[1]) Monatsh. Chem. 25, 743. — [2]) Compt. rend. 139, 738—739. — [3]) Pinner, Ber. 17, 2008; JB. f. 1884, S. 934. — [4]) Ber. 37, 349—354.

säure (Methyläthylessigsäure) zu erhalten. Es wurde das *saure Brucinsalz* der Methyläthylmalonsäure, eine schön kristallisierende, in heißem W. leicht, in kaltem sehr schwer l. Verb., hergestellt und durch Verdampfen trocken erhalten, alsdann so lange auf 170° erhitzt, bis sich unter lebhafter CO_2-Entw. alles verflüssigt hatte. Der zähflüssige Rückstand wurde in heißem W. gelöst, mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 versetzt und mit Wasserdampf abgeblasen. Die aus dem Destillat erhaltene, in trockenem Zustande bei 174° sd. Valeriansäure enthält nach ihrem Drehungsvermögen 10 Proz. l-Valeriansäure. Daß nicht ausschließlich l-Säure entstanden war, kann durch verschiedene Umstände, die Vf. näher erläutert, erklärt werden. Vf. hat früher[1]) gezeigt, daß man aus jedem beliebigen Gemenge von d- und l-Valeriansäure die im Überschuß vorhandene Säure über das Silbersalz hinweg abscheiden kann. Durch Überführung der erhaltenen Säure in das Silbersalz und Umkristallisieren desselben aus viel heißem W. wurde eine Kristallisation erhalten, die, obwohl noch größtenteils aus d, l-Mischung bestehend, doch schon eine stärker drehende Säure ergab (16 Proz. überschüssige l-Säure enthaltend). Vf. bezeichnet seinen Erfolg als *erste asymmetrische Synthese.* S.

J. B. Cohen und T. S. Patterson. Über Herrn W. Marckwalds asymmetrische Synthese der aktiven Valeriansäure[2]). — Die Vff. bestreiten die Berechtigung der Bezeichnung von Marckwalds[3]) Synthese der l-Valeriansäure als erster asymmetrischer Synthese. Da die Methyläthylmalonsäure in wäss. Lsg. die Ionen $\frac{CH_3}{C_2H_5}{>}C{<}\frac{COOH}{COO^-}$ enthalte, die als asymmetrisch in zwei optisch verschiedenen Formen auftreten könnten, so werde beim Eindampfen der Lösung mit Brucin sich das schwerer l. Salz ausscheiden und infolge der Wiederherstellung des dadurch gestörten Ionengleichgewichtes ein Teil der zweiten Form in die erstere umgewandelt werden. Die eigentliche Aktivierung werde also schon vor der CO_2-Abspaltung nach einem schon von Pasteur angewandten Prinzip bewirkt. Die Marckwaldsche Synthese der l-Valeriansäure sei also etwa analog einer Bildung von aktiver Äpfelsäure aus inaktiver Traubensäure nach Zerlegung der letzteren mittels Brucin in aktive Tartrate. Man könne sich auch eine Überführung der Methyläthylmalonsäure in aktive Valeriansäure ohne Mitwirkung einer aktiven Substanz denken, z. B. wenn es gelänge, die beiden asymmetrisch konstituierten sauren Kaliumsalze jener Säure durch Kristallisation zu trennen. S.

W. Marckwald. Über asymmetrische Synthesen[4]). — Vf. erkennt zwar den Einwand von Cohen und Patterson[5]), betreffend die Ionisierung der Methyläthylmalonsäure an, hält ihn aber dadurch für widerlegt, daß man das saure Brucinsalz statt in wäss. auch in äther. oder Chlf.-Lsg. darstellen könne. Seine frühere Annahme, daß die Lsg. die beiden theoretisch möglichen sauren Brucinsalze in „nicht erheblich verschiedener Menge" enthalte, zieht Vf. zurück und gibt zu, daß die

[1]) Ber. 32, 1089; JB. f. 1899, S. 953. — [2]) Ber. 37, 1012—1014. — [3]) Siehe den vorhergehenden Artikel. — [4]) Ber. 37, 1368—1370. — [5]) Siehe den vorangehenden Artikel.

eigentliche Aktivierung schon vor der CO_2-Abspaltung bewirkt werde, die Brucinsalzbildung sei ein wesentlicher Teil der asymmetrischen Synthese. Diese sei aber dadurch charakterisiert, daß jeder *analytische* Vorgang, wie Aussuchen enantiomorpher Kristalle oder Trennung zweier Salze durch ihre verschiedene Löslichkeit, vermieden werde, was bei den Methoden von Pasteur nicht der Fall sei. Die Überführung der Weinsäure in aktive Äpfelsäure sei nur mit einem *Teil* der vom Vf. ausgeführten Rkk. vergleichbar, nämlich mit der Umwandlung des sauren methyläthylmalonsauren Brucins in valeriansaures Brucin. S.

E. E. Blaise und L. Marcilly. Über die Brompivalinsäure und ihre Derivate [1]). — Pivalinsäure läßt sich nicht direkt bromieren. Die Vff. erhielten *Monobrompivalinsäure* zunächst in Gestalt ihres Bromids durch Einw. von PBr_5 auf Oxypivalinsäure: $(CH_3)_2{=}C(CH_2OH)COOH + 2PBr_5 = (CH_3)_2{=}C(CH_2Br)COBr + 2POBr_3 + 2HBr$. Das Prod., in W. gegossen, wird mit so viel Na_2CO_3 versetzt, daß die Rk. noch sauer bleibt, dann wird mit Ä. erschöpft. Aus dem Ätherrückstande kristallisiert nach einigen Tagen die *Brompivalinsäure*, $C_5H_9BrO_2$, welche, durch Dest. bei 143 bis 145° (33 mm) gereinigt, bei 40,5 bis 41° schm., sich leicht in A., Ä. usw. l. Die Kristalle zerfließen an feuchter Luft unter Schwärzung. Durch Einw. von Kalilauge wird Oxypivalinsäure zurückgebildet. Mittels A. und H_2SO_4 wird der *Brompivalinsäureester*, $C_7H_{13}BrO_2$, gewonnen vom $Sdp._{25}$ 89 bis 90°. Die Lsg., aus der die Brompivalinsäure durch Ä. extrahiert ist (s. oben), scheidet nach zwei Tagen einen Niederschlag ab, aus dessen Lsg. in w. W. durch HCl *Phosphodioxypivalinsäure*, $PO[OCH_2{-}C(CH_3)_2COOH]_2OH$, gefällt wird. Diese Säure wird durch zweimaliges Kristallisieren aus Essigester in blumenkohlartigen Aggregaten feiner Nadeln erhalten, die 1 Mol. H_2O enthalten und nach dessen Entfernung (bei 110°) bei 148° schm. Neben der obigen Rk. verläuft demnach bei der Einw. von PBr_5 auf Oxypivalinsäure noch die folgende: $2(CH_3)_2C(CH_2OH)COOH + POBr_3 = POBr[OCH_2{-}C(CH_3)_2{-}COOH]_2 + 2POBr$. Aus ersterer Verb. entsteht dann die Phosphodioxypivalinsäure. Beim Titrieren mit Kali in Ggw. von Phenolphtaleïn neutralisiert sie 3KOH; A. fällt aus dieser Lsg. das Kaliumsalz, $PO[OCH_2{-}C(CH_3)_2{-}COOK]_2OK + 2^1/_2H_2O$, in kleinen Kristallen. — Bei der Einw. von PBr_5 auf Oxypivalinsäureester entstehen ebenfalls mehrere Prodd. Der unvollständig neutralisierten Lsg. wird durch Ä. ein Gemenge von Brompivalinsäureäthylester (20 Proz.) und einem sehr hoch sied. Ester (Phosphotrioxypivalinsäureester, $PO[OCH_2{-}C(CH_3)_2{-}CO_2C_2H_5]_3$?) entzogen. Der mit Ä. extrahierte Rückstand enthält ein Öl, das wahrscheinlich aus saurem Phosphodioxypivalinsäureester besteht, denn beim Verseifen mit alkohol. Kali gibt es die oben beschriebene Phosphodioxypivalinsäure. Diese selbst setzt der Verseifung großen Widerstand entgegen, sie wird weder von konz. Kalilauge, noch von 50%iger H_2SO_4 verändert. S.

Alexandre de Hemptinne. Über die Synthese der Stearinsäure durch elektrische Entladungen [2]). — Berthelot hat zuerst gefunden, daß Bzl. und Terpentinöl, in einer Wasserstoffatm. dem Einfluß

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 155—160. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 550—556.

elektrischer Entladungen ausgesetzt, Wasserstoff fixieren. Dem Vf. ist es gelungen, in dieser Weise unter Benutzung von Teslaströmen *Ölsäure* partiell in *Stearinsäure* zu verwandeln, was durch partielles Erstarren der Säure und Abnahme der Jodzahl nachgewiesen wurde. Der Apparat ist beschrieben und abgebildet. Der Vf. verbreitet sich weiter über hierbei in Betracht kommende theoretische Fragen und stellt eingehendere Mitteilungen in Aussicht. *S.*

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Fr. Fichter und Alfred Pfister. Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren [1]). — Die Vff. berichten über die *Leitfähigkeit* einer Reihe von *ungesättigten Säuren*, aus der hervorgeht, daß die gewöhnliche Annahme, daß $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren eine größere Leitfähigkeit und somit Dissoziationskonstante K haben als $\beta\gamma$-Säuren, nicht zutrifft. Es verhält sich umgekehrt; die $\beta\gamma$-Säuren zeigen ein Maximum der Leitfähigkeit. Bei den $\gamma\delta$-Säuren usw. sinkt sie schon wieder. Für Vinylessigsäure [durch Dest. von β-Oxyglutarsäure erhalten] [2]) ergab sich $K = 0{,}003\,83$, während feste Crotonsäure nach Ostwald $K = 0{,}002\,04$ hat. Die Untersuchung einer größeren Zahl von *Penten-* und *Hexensäuren* ergab für K bei 25°:

Buttersäure 0,001 54	n-Valeriansäure 0,001 61		n-Capronsäure [3]) 0,001 46
Crotonsäure 0,002 04	$\alpha\beta$-Pentensäure 0,001 48	α-Methyl-$\alpha\beta$-pentensäure 0,000 97	$\alpha\beta$-Hexensäure 0,001 89
Vinylessigsäure 0,003 83	$\beta\gamma$-Pentensäure 0,003 35	α-Methyl-$\beta\gamma$-pentensäure [4]) 0,002 99	$\beta\gamma$-Hexensäure [6]) 0,002 64
	$\gamma\delta$-Pentensäure 0,002 09	α-Methyl-$\gamma\delta$-pentensäure [5]) 0,002 16	$\gamma\delta$-Hexensäure 0,001 74
			$\delta\varepsilon$-Hexensäure 0,001 91

Eine Erklärung für die niedrigen Affinitätskonstanten der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren finden die Vff. in der Thieleschen Theorie der konjugierten Doppelbindungen. Die Hydrophtalsäuren zeigen Analoges. S.

J. Bougault. Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf die Säuren mit Äthylenbindung [7]). — Vf. hat seine [8]) Untersuchung über die Einw. von $J + HgO$ (nascierender unterjodiger Säure) auf ungesättigte Verbb. auch auf die *ungesättigten Säuren* ausgedehnt. Man löst diese (2 Moll.) in 20 Tln. feuchtem Ä., fügt Jod (4 At.) und HgO (1 Mol.) zu und läßt 24 Stunden stehen. Man filtriert vom abgeschiedenen HgJ_2, verdampft den Ä., behandelt den Rückstand mit KJ-Lsg., um HgJ_2 zu entfernen, und einigen Tropfen $NaHSO_3$, um das überschüssige Jod zu entfernen, löst den Rückstand in wäss. Sodalsg. und fällt eventuell mit einer Säure. Die Resultate waren: 1. $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren von der

---

[1]) Ann. Chem. **334**, 201—210. — [2]) Fichter u. Sonneborn, Ber. **35**. 938. — [3]) Die gesättigten Säuren nach J. Billitzer, Monatsh. Chem. **20**, 266; JB. f. 1899, S. 262. — [4]) Dargestellt von E. Rudin, Ber. **37**, 1615; dieser JB., S. 922. — [5]) Dargestellt von G. Füeg. — [6]) = Hydrosorbinsäure. Ostwald fand für diese $K = 0{,}002\,41$. — [7]) Compt. rend. **139**, 864—867. — [8]) Daselbst **130**, 1766; **131**, 528 (1900).

Formel R–CH=CH–CO_2H und R–C(=CH_2)–CO_2H bleiben unverändert. 2. $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren binden JOH und geben jodierte Lactone R-CH–CHJ–CH_2–COO. 3. Die $\gamma\delta$-Säuren werden noch untersucht. 4. Andere Säuren, in denen die Doppelbindung noch weiter vom Carboxyl entfernt ist, binden JOH, wodurch jodierte Oxysäuren von der Formel R-CH(OH)–CHJ–$(CH_2)_n$–CO_2H oder R–CHJ–CH(OH)–$(CH_2)_n$–CO_2H entstehen; farblose Fll., die sich schnell durch freiwerdendes Jod färben. Die oben erwähnten Lactone sind besonders interessant, weil sie die glatte Trennung der $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-Säuren gestatten (aus den JOH-Verbb. der letzteren wird durch Zn und Essigsäure die ursprüngliche Säure regeneriert). Zu ihrer Darst. werden die ungesättigten $\beta\gamma$-Säuren besser in Sodalsg. gelöst und 4 At. Jod auf 1 Mol. Säure, in HJ gelöst, hinzugefügt. Das rohe Lacton scheidet sich hierauf als schwärzliche, harzige Masse aus, die man mit $NaHSO_3$ entfärbt, und aus 90 %igem A. umkristallisiert (einige Jodlactone sind flüssig). S.

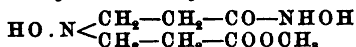
L. Bouveault und P. Blanc. Hydrierung der Ester ungesättigter Säuren[1]). — Wie die gesättigten Säuren[2]) lassen sich auch die ungesättigten durch Natrium und A. im allgemeinen leicht zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren, mit Ausnahme der $\alpha\beta$-ungesättigten, welche durch Aufhebung der Doppelbindung gesättigte Alkohole geben. Nach der Methode von Reformatsky wurden aus Aldehyden oder Ketonen und α-Halogenestern durch Einw. von Magnesium β-Oxysäureester dargestellt, diese durch Wasserabspaltung mittels Chlorzink in $\alpha\beta$-ungesättigte Carbonsäureester übergeführt und letztere reduziert. Aus *Dimethylacrylsäureester* wurde so *Isoamylalkohol* erhalten. — *3-Methylnonanol.* Methylhexylketon gibt, mit Jodessigester kondensiert, *$\beta\beta$-Methylhexyl-β-oxypropionsäureester*, C_6H_{13}–C(CH_3)(OH)–CH_2–$CO_2C_2H_5$, eine etwas dickliche Fl. vom Sdp.$_{17}$ 138°. Diese liefert mit $ZnCl_2$ in Eisessig *$\beta\beta$-Methylhexylacrylsäureester* (*β-Hexylcrotonsäureester*), $C_6H_{13}C(CH_3)$=CH–$CO_2C_2H_5$, eine schwach riechende Fl. vom Sdp.$_{14}$ 119 bis 120°, D^4_0 = 0,907. Durch Reduktion derselben wird *3-Methylnonanol*, C_6H_{13}–CH(CH_3)–CH_2–CH_2OH, erhalten. Sdp.$_{14}$ 111 bis 116°, D^4_0 = 0,856. — *Dihydrorhodinol.* Methylheptenon oder Isoamylaceton (aus Isoamylacetessigester) wird analog in *β-Methylisohexyloxypropionsäureester*, dann *β-Isohexylcrotonsäureester*, $(CH_3)_2$CH–$(CH_2)_3$–C(CH_3)=CH–$CO_2C_2H_5$, endlich in *2,7-Dimethyloctanol-9*, $(CH_3)_2$CH$(CH_2)_3$–CH(CH_3)–CH_2–CH_2OH, übergeführt. Letzteres, das auch *Dihydrorhodinol*, *Dihydrocitronellol* oder *Tetrahydrogeraniol* genannt werden kann, riecht ziemlich angenehm. Sdp.$_{15}$ 118°, D^0_4 = 0,849. — *β-Phenylpropanol*, C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_2OH, wird ebenso aus Zimtsäureester neben anderen Prodd. gebildet. Sdp. 235°. — *Ölsäure* gibt, in derselben Weise reduziert, *Oleïnalkohol*, $C_{18}H_{36}O$, eine ziemlich dicke Fl. vom Sdp.$_{13}$ 200°, D^0_4 = 0,862, die jedoch nicht einheitlich, sondern mit Elaïdinalkohol vermischt zu sein scheint. *Undecylensäure* liefert dagegen einheitlichen *Undecylenalkohol*, $C_{11}H_{22}O$ = CH_2=CH–$(CH_2)_8$–CH_2OH, schwach riechende Fl. vom Sdp.$_{15}$ 132 bis 133°, D^4_0 = 0,860.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1206—1210. — [2]) Daselbst, S. 666, 672, 748 dieser JB., S. 849 f.

Das *Phenylurethan* desselben, $C_{18}H_{27}NO_2$, bildet schöne Kristalle vom Smp. 55°, ll. in den organischen Solventien. *S.*

C. Harries und Wilhelm Haarmann. Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester [1]). — Veranlaßt durch die Veröffentlichung von Posner [2]) über die Einw. von freiem Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren, berichten die Vff. über noch nicht abgeschlossene Versuche, die Harries schon vor 3 Jahren zum Vortrag gebracht hat [3]). Läßt man freies Hydroxylamin (bereitet durch Zusammenbringen von HCl, Hydroxylamin und Natrium in methylalkoh. Lsg. und Abfiltrieren vom NaCl) in Methylalkohol unter Kühlung auf *Acrylsäuremethylester* einwirken, so entstehen zwei Prodd., von denen sich eines aus der vorsichtig konz. Lsg. kristallisiert ausscheidet und aus *Hydroxylaminodiacrylestermonohydroxamsäure*,



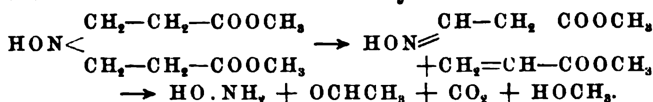
$$HO.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CO-NHOH\\CH_2-CH_2-COOCH_3\end{matrix}$$

besteht. Sternförmig gruppierte, perlmutterglänzende Nadeln, die, frisch dargestellt, bei 124° schmelzen. Der Smp. sinkt schnell beim Aufbewahren, nach kurzer Zeit tritt Gelbfärbung und Zerfließen ein. Die Säure ist also sehr zersetzlich. Ll. in W., Alkalien, Methylalkohol, schwer in A., unl. in Ä. Die wäss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt und gibt mit ammoniakalischem Kupferacetat ein dunkelgrünes *Kupfersalz*. Fehlingsche Lösung wird schnell reduziert. In der Mutterlauge dieser Säure ist die zweite Verb., der *Hydroxylaminodiacrylsäuredimethylester*, enthalten, der auch aus der ersten durch Abspaltung von 1 Mol. Hydroxylamin mittels Acetylchlorid oder HCl-Gas und Methylalkohol erhalten werden kann und wahrscheinlich nach Formel I., vielleicht auch nach II. zusammengesetzt ist:



$$\text{I. } HO.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2-COOCH_3\\CH_2-CH_2-COOCH_3\end{matrix} \qquad \text{II. } HO.N<\begin{matrix}CH_3-CH-COOCH_3\\CH_3-CH-COOCH_3\end{matrix}$$

Er wird durch Oxalsäure zugleich mit oxalsaurem Hydroxylamin gefällt und aus dem Salzgemisch (ebenso dem der Chloride) mit K_2CO_3 und Ä. isoliert, in den das $NH_2.OH$ nicht hineingeht. Der Ester ist ein dickes, gelbliches Öl, das sich beim Dest. im Vakuum unter Explosion zers. Er red. Fehlingsche Lsg. und wird durch $FeCl_3$ kaum merklich gefärbt. Das *oxalsaure Salz*, $C_8H_{14}O_4{-}NOH(COOH)_2 + H_2O$, sintert bei 125° und schm. bei 131 bis 132°; es läßt sich nicht ohne Zers. umkristallisieren. Das *salzsaure Salz*, $C_8H_{14}O_4{-}NOH.HCl$, fällt aus einer Mischung absolut-äth. Lsgg. des Dimethylesters und Acetylchlorids aus und bildet, aus Methylalkohol und Ä. umkristallisiert, vierseitige Blättchen, die bei 82° sintern, bei 92° schm., sll. in W. und A., unl. in Ä. Für die Formel I spricht, daß beim Kochen eines mit HgO neben Acrylsäureester erhaltenen Oxydationsprod. mit verd. H_2SO_4 Acetaldehyd auftritt, der aus dem Ester des Malonsäurehalbaldehyds entstanden sein kann:



$$HON<\begin{matrix}CH_2-CH_2-COOCH_3\\CH_2-CH_2-COOCH_3\end{matrix} \longrightarrow HON{=}\begin{matrix}CH-CH_2\ \ COOCH_3\\+CH_2{=}CH-COOCH_3\end{matrix}$$
$$\longrightarrow HO.NH_2 + OCHCH_3 + CO_2 + HOCH_3.$$

[1]) Ber. 37, 252—258. — [2]) Ber. 36, 4305; JB. f. 1903, S. 1315. — [3]) Vgl. auch W. Haarmann, Dissertation, Berlin 1901.

Nach Formel II wäre Pyrotraubensäure als Oxydationsprod. zu erwarten gewesen. — Versuche, eine Dihydroxamsäure, $HO.N(CH_2-CH_2-CO.NH.OH)_2$, durch Behandlung einer der beiden obigen Verbb. mit NH_2OH oder von Acrylsäureester mit überschüssigem NH_2OH zu gewinnen, waren erfolglos. *S.*

Robert Selby Morrell und Albert Ernest Bellars. Trennung der β-Crotonsäure von der α-Crotonsäure [1]). — *Brucinsalz* der *α-Crotonsäure*: hexagonale Prismen, Smp. 125° (bei 90° Erweichen), sll. in W., A., Bzl. *Chininsalz*, aus heißem W. Nädelchen, Smp. 136°. *Brucinsalz* der *β-Crotonsäure*: prismatische Nadeln, Smp. 98 bis 100°, in W., A., Bzl. weniger l. als das α-Salz. *Chininsalz*: prismatische Nadeln, Smp. 157°, in W. viel weniger l. als das α-Salz. Erleidet beim Umkristallisieren aus W. keine Veränderung und ist daher sehr geeignet zur Reindarstellung der β-Crotonsäure. *Baryumsalz* der β-Crotonsäure, $(C_4H_5O_2)_2Ba.H_2O$, rhombische Platten. Die aus dem Ba-Salz abgeschiedene *β-Crotonsäure* bildet lange Nadeln vom Smp. 15°, $D.^{12,5}_{4}$ 1,0342. Sie zeigt in Eisessiglsg. das einfache Mol.-Gew. Käufliche „*Isocrotonsäure*" enthält sehr viel α-Crotonsäure. *Fa.*

Robert Selby Morrell und Edward Kenneth Hanson. Studien über die dynamische Isomerie der α- und β-Crotonsäure. I [2]). — Da die „*Isocrotonsäure*" bei — 20° noch nicht fest wird, so war zu vermuten, daß über 72° eine Verb. beider Isomeren mit sehr niedrigem Gefrierpunkt entstehen könnte. Durch Gefrierpunktsbestimmungen mit Gemischen von α- und *β-Crotonsäure* (Smp. 72° bzw. 14,96°) wurde die obige Vermutung nicht bestätigt. Die Gefrierpunktskurve ist kontinuierlich und hat einen eutektischen Punkt bei etwa — 3°. Ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch der beiden Isomeren enthält 76 Proz. α- und 24 Proz. β-Crotonsäure und siedet bei 172°. *Fa.*

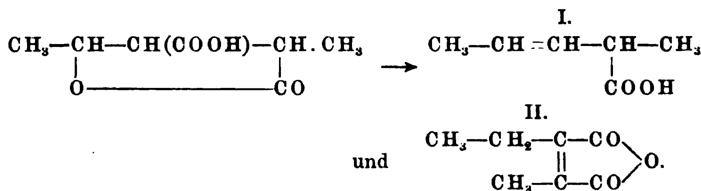
Lespieau. Über das Oxycrotonsäurelacton und die substituierten Crotonsäuren [3]). — Die Vinylessigsäure fixiert 2 At. Chlor oder Brom, ebenso verhalten sich ihr Amid und Nitril. Aus diesen Verbb. entstehen durch Abspaltung von HCl bzw. HBr mittels Wärme oder kalter normaler Kalilauge *γ-substituierte Crotonsäuren* bzw. Amide und Nitrile, die sich mit den Haloidsäuren wieder zu den ursprünglichen Verbb. vereinigen. So gibt βγ-Dibrombutyramid, $CH_2Br-CHBr-CH_2-CONH_2$ [4]), mit verd. KOH das *γ-Bromcrotonamid*, $CH_2Br-CH=CH-CONH_2$, vom Smp. 110°, das aus sd. Chlf. gut kristallisiert. Das Nitril, $CH_2Br-CHBr-CH_2-CN$ [3]), gibt beim Erhitzen *γ-Bromcrotonnitril*, $CH_2Br-CH=CH-CN$, eine stark blasenziehende Verb. vom Smp. — 14°, $Sdp._{12}$ 84°, die durch HBr in βγ-Dibrombuttersäure, durch HCl in βγ-Dichlorbuttersäure übergeführt wird. Die hier eintretende Ersetzung von Br durch Cl erstreckt sich jedoch nur auf das γ-Halogenatom; denn das βγ-Dibrombutyronitril, $CH_2Br-CHBr-CH_2-CN$, gibt mit rauchender HCl γ-Chlor-β-brombuttersäure, $CH_2Cl-CHBr-CH_2-COOH$. Dieses Verhalten läßt sich durch intermediäre Bildung von γ-Lactonen erklären.

---

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 345—350. — [2]) Daselbst, S. 1520—1526; Chem. News **90**, 166. — [3]) Compt. rend. **138**, 1050—1051. — [4]) Lespieau, daselbst **136**, 1265; JB. f. 1903, S. 823.

Wirklich erhält man das *Oxycrotonsäurelacton*, $\overline{CH_2-CH=CH-CO}$ (O-Brücke) (4 g), indem man *βγ*-Dichlorbuttersäure (15 g) ½ Stunde am Rückflußkühler auf 200 bis 215° erhitzt, während ein langsamer Luftstrom durchgeht, und dann mit einer Lsg. von K_2CO_3 wäscht. Es bildet eine dickliche Fl. vom Sdp.$_{13}$ 95 bis 96° und Smp. + 4°, die $AgNO_3 + NH_3$ reduziert, sich in W. löst und durch K_2CO_3 wieder abgeschieden wird. Mit konz. HBr entsteht $CH_2Br-CHBr-CH_2-CO_2H$. S.

Fr. Fichter und Ernst Rudin. Über *α*-Methyl-*βγ*-pentensäure[1]). — Zur Darst. der *α*-Methyl-*βγ*-pentensäure wurde von der *αγ-Dimethylparaconsäure* ausgegangen. Diese wird durch langsames Eintragen von Natriumamalgam in eine gekühlte, wäss.-alkoh. Lsg. von Acetobrenzweinsäureester[2]) (Sdp.$_{14}$ 145 bis 147°) erhalten und im Vakuum fraktioniert: $CH_3-CO-CH(COO.R)-CH(CH_3)COOR$ gibt $CH_3-CH-CH(COOH)-CH(CH_3)-CO$ (O-Brücke zwischen CH und CO). Sdp.$_{14}$ 195°. Smp. 131°. Kristallisiert aus W. in feinen verwachsenen Nadeln, aus absolutem Ä. in großen durchsichtigen Prismen. Sehr ll. in A. und Chlf., etwas schwerer in W. und Ä., sehr schwer in Bzl., unl. in P. Ä. Das *Silbersalz*, $C_7H_9O_4Ag$, kristallisiert aus heißem W. in feinen, kugelig vereinigten Nädelchen. Der *Äthylester* ist eine farblose Fl. vom Sdp.$_{14}$ 142° und D.^{15} = 1,101. — Zur Darst. der *α*-Methyl-*βγ*-pentensäure wird die *αγ*-Dimethylparaconsäure langsam destilliert, das Destillat im Dampfstrom in flüchtige unveränderte Säure und einen Rückstand getrennt, der außer der gesuchten Säure I. noch die *Äthylmethylmaleïnsäure* II. von Fittig und Parker[3]) bzw. deren Anhydrid enthält.

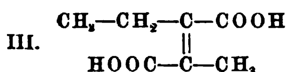


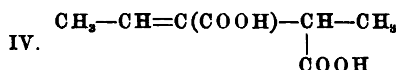
Man trennt diese durch die Ba-Salze. Das der Äthylmethylmaleïnsäure scheidet sich beim Erhitzen der kalt gesättigten Lsg. ab (vollständig durch A.). Die aus dem ll. Ba-Salz isolierte *α-Methyl-βγ-pentensäure* ist eine farblose Fl. vom Sdp.$_{740}$ 198 bis 199°, D.$^{15°}$ = 0,966, $n_D^{15°}$ = 1,44020. *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$. Feine, verfilzte, sll. Nadeln. Beim Kochen mit Natronlauge lagert sich die Säure in *α-Methyl-αβ-pentensäure* (*Methyläthylacrylsäure*) vom Smp. 24 bis 25° um[4]). Das *Anil der Äthylmethylmaleïnsäure*, $C_{13}H_{13}NO_2$, ist eine dickliche Fl. vom Sdp.$_{14}$ 184°. Durch Kochen mit 20%iger Natronlauge wird Äthylmethylmaleïnsäure in ein schwierig zu trennendes Gemenge zweier Säuren umgewandelt. Die eine, welche aus heißem W. in kleinen, körnigen Kristallen vom Smp. 202° kristallisiert, kann als *Äthylmethylfumarsäure*

---

[1]) Ber. 37, 1615—1619. — [2]) Conrad, Ann. Chem. 188, 266; JB. f. 1877, S. 692. — [3]) Ann. Chem. 267, 214; JB. f. 1892, S. 1612. — [4]) Lieben und Zeisel, Ber. 16, 788; Monatsh. Chem. 4, 70; JB. f. 1883, S. 960.

(III.), die andere vom Zers.-Punkt 148 bis 150° als *αγ-Dimethylitaconsäure* (IV.) aufgefaßt werden.

III. 

IV. 

Die erstere entsteht auch zu 60 Proz. durch längeres Kochen von *αγ*-Dimethylparaconsäureester mit 1 Mol. $NaOC_2H_5$ in absolut-alkoh. Lsg. und müßte hiernach allerdings gerade für *αγ*-Dimethylitaconsäure gehalten werden. Sie ist fast unl. in Chlf., Bzl., CS_2 und P. Ä., schwer in kaltem, etwas leichter in heißem W. und in Ä. *Baryumsalz*, $C_7H_8O_4Ba + H_2O$, scheidet sich beim Erhitzen der kalt gesättigten Lsg. in verwachsenen Nadeln ab. *Calciumsalz*, $C_7H_8O_4Ca + H_2O$, verhält sich ebenso. — *αγ-Dimethylitaconsäure* bildet strahlige Aggregate prismatischer Kristalle, in H_2O etwas leichter l. als vorige. Das *Ba-Salz* ist in heißem W. noch schwerer l. als das der isomeren Säure. S.

Fr. Fichter und Alfred Pfister. Zur Kenntnis der Penten- und Hexensäuren [1]). — Die Darst. von *βγ-Pentensäure* nach Fittig und Spenzer [2]) läßt sich, wie folgt, verbessern. *Acetobernsteinsäureester* ($Sdp._{14}$ 140 bis 142°), mittels Bromessigester in einer Ausbeute von 68 Proz. der berechneten gewonnen, wird durch Behandlung mit Aluminiumamalgam bis zum Aufhören der $FeCl_3$-Rk. in *Methylparaconsäureester* vom $Sdp._{17}$ 156° übergeführt (Ausbeute 60 Proz. der theoretischen), dessen Konstitution durch Umlagerung mittels Natriumäthylat in *Methylitaconsäure* [3]) vom Smp. 167° bewiesen wird. Die durch Verseifung des Esters mit $Ba(OH)_2$ und genaue Ausfällung mit H_2SO_4 erhaltene Methylparaconsäure kann direkt destilliert werden. — *αβ-Hexensäure* wird zweckmäßig nach der von Crossley und Le Sueur [4]), sowie Rupe, Ronus und Lotz [5]) beschriebenen Methode aus Gärungscapronsäure bereitet, indem man diese im Schüttelapparat bromiert und den *α-Bromcapronsäureester* ($Sdp._{11}$ 103°) mit Chinolin auf 185° erhitzt. Der sachgemäß gereinigte bromfreie Ester (Sdp. 176 bis 178°) ist noch keine einheitliche Verb., sondern besteht aus viel *αβ*-Hexensäure- mit wenig *βγ*-Hexensäureester, die nach Fittig [6]) getrennt werden. Reine *αβ*-Hexensäure schm. bei 32°. — *γδ-Hexensäure* [7]) wird durch $KMnO_4$ zu Essigsäure und Bernsteinsäure oxydiert, wodurch der Beweis ihrer Konstitution ergänzt wird: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + 2\,O_2 = CH_3{-}COOH + HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$. — Die früheren Angaben Fichter und Langguths [8]) über *δε-Hexensäure* werden gegenüber abweichenden von Wallach [9]) bestätigt. Sdp. 203°, $D.^{19,2°} = 0{,}9639$, $n_D^{19,1°} = 1{,}4375$. — Die meist flüssigen und einander sehr ähnlichen Penten- und Hexensäuren können besser durch ihre *Toluidide* charakterisiert werden, die durch zweistündiges Sieden der Säure mit etwas überschüssigem p-Toluidin und fraktionierte Dest. zu erhalten sind.

---

[1]) Ber. **37**, 1997—2001. — [2]) Ann. Chem. **283**, 67; JB. f. 1894, S. 833. — [3]) Fränkel, Ann. Chem. **255**, 36; JB. f. 1890, S. 1472. — [4]) JB. f. 1899, S. 938, 954. — [5]) Ber. **35**, 4265 (1902). — [6]) Ann. Chem. **283**, 51; JB. f. 1894, S. 839. — [7]) Fichter, Ber. **29**, 2370; JB. f. 1896, S. 684; Ann. Chem. **313**, 376. — [8]) Ber. **30**, 2370; JB. f. 1896, S. 1281; Ann. Chem. **313**, 376 (1900). — [9]) Ann. Chem. **312**, 190 (1900).

p-Toluidide der Pentensäuren, $C_{12}H_{15}NO$	$\alpha\beta$	Aus 50%iger Essigsäure in flachen, glänzenden Kristallen vom Smp. 110°. $Sdp._{20}$ 230 bis 235°.
	$\beta\gamma$	Aus heißem W. in prächtig glänzenden Blättchen vom Smp. 106°.
	$\gamma\delta$	Aus Bzl. in rhombisch umrissenen Kristallkomplexen, aus P. Ä. in langen, glänzenden Nadeln. Smp. 81,5°. $Sdp._{16}$ 205°.
p-Toluidide der Hexensäuren, $C_{13}H_{17}NO$	$\alpha\beta$	Aus Bzl. feine, glänzende Nadeln. Smp. 125°. $Sdp._{12}$ 205 bis 215°.
	$\beta\gamma$	Aus P. Ä. in Blättern vom Smp. 95,5°.
	$\gamma\delta$	Aus Bzl. in langen, glänzenden Nadeln. Smp. 103°. $Sdp._{12}$ 200 bis 205°.
	$\delta\varepsilon$	Aus P. Ä. feine, glänzende Nadeln. Smp. 75°. $Sdp._{14}$ 220°.

Nitrieren lassen sich nur die Toluidide der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren, die anderen werden durch HNO_3 oxydiert. Das durch Einw. von HNO_3 (D.° = 1,45) + H_2SO_4 auf $\alpha\beta$-Hexensäure-p-toluidid entstehende *o-Nitro-$\alpha\beta$-hexensäure-p-toluidid*, $C_{13}H_{16}N_2O_3$, kristallisiert aus A. in feinen, gelben Nadeln vom Smp. 87°. S.

E. E. Blaise und A. Courtot. Über die Vinyldimethylessigsäure [1]). — Die mit Perkins [2]) *Vinyldimethylessigsäure* identische Säure, $C_6H_{10}O_2$, welche zugleich mit dem Lacton $C_6H_{10}O_2$ beim Kochen einer Lsg. von 2,2-dimethyl-3-jodoglutarsaurem Natrium, $(CH_3)_2C(CO_2H)-CHJ-CH_2-COOH$, neben CO_2 und HJ entsteht [3]), ist nichts anderes als *Pyroterebinsäure* und das Lacton *Isocaprolacton*, wie die vollkommene Übereinstimmung der Eigenschaften ergibt. Die Bildung der sog. Vinyldimethylessigsäure aus 2,2-Dimethylglutaconsäure (Perkin) verläuft also nach dem Schema: $(CH_3)_2C(CO_2H)-CH=CH-CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2CH-CH=CH-CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2C=CH-CH_2-CO_2H$. G. Corselli [4]) hat zwar den Smp. des *Pyroterebinsäureanilids* zu 153 bis 154° angegeben, während das Anilid der sog. Vinyldimethylessigsäure bei 106° schmolz: eine Nachprüfung ergab indessen, daß sich bei der Einw. von Anilin auf Brenzterebinsäure 2 Prodd. bilden von den Smpp. 106 und 176°. Letzteres ist *Terebinsäureanilid*. Corsellis Substanz ist wahrscheinlich ein Gemisch beider. Die wahre Vinyldimethylessigsäure ist Bouveaults [5]) „*Dimethylisocrotonsäure*". Sie gibt zwar mit Kaliumpermanganat, bei 0° oxydiert, nur Spuren von Dimethylmalonsäure, dagegen eine gute Ausbeute an letzterer, wenn man die Oxydation mit 5%iger Permanganatlsg. ausführt, ohne dabei zu kühlen. Die „Dimethylisocrotonsäure" erstarrt beim Abkühlen mit Chlormethyl zu langen Nadeln und gibt ein gut kristallisiertes Ca-Salz mit 5 H_2O. *S.*

Giacomo Ponzio. Über einige neue Säuren der Ölsäurereihe. 1. Mitteilung. 2,3-Ölsäure [6]). — Die Ölsäure hat die doppelte Bindung zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoffatom: $H_3C.(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7.COOH$. C. und A. Saytzeff, welche aus der Ölsäure durch Anlagerung von HJ und Abspaltung derselben durch KOH die *Isoölsäure*, Smp. 44°, dargestellt haben, haben geglaubt, dieser die Formel einer 2,3-Ölsäure, $CH_3.(CH_2)_{14}.CH:CH.COOH$, zuerteilen zu

[1]) Compt. rend. **139**, 292—294. — [2]) Chem. Soc. J. **81**, 256. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 1034; JB. f. 1903, S. 860. — [4]) Gazz. chim. ital. **21**, I, 271; JB. f. 1891, S. 1750. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 1062; JB. f. 1899, S. 957. — [6]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 77—85.

müssen. Die Isoölsäure ist indessen nicht die 2,3-Ölsäure, was bereits durch die Untersuchungen anderer Autoren wahrscheinlich geworden ist, durch die vorliegende Untersuchung aber erwiesen wird, da hier die wahre 2,3-Ölsäure dargestellt wurde. — Es ist schon mehrfach versucht worden, höhere 2,3-ungesättigte Säuren aus α-Bromfettsäuren darzustellen, indessen ohne den erwarteten Erfolg, da statt der ungesättigten bei dieser Rk. stets die höheren α-Oxyfettsäuren entstanden. Vf. findet den Weg zu den höheren 2,3-ungesättigten Fettsäuren in der Einw. von KOH auf die betr. α-Jodfettsäuren und hat solche ungesättigten Säuren bereits dargestellt, ausgehend von Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. In dieser Arbeit wird indessen nur von dem aus Stearinsäure erhaltenen Prod. gehandelt. Die α-Bromstearinsäure von Hell und Sadomsky, Smp. 57 bis 58°, wird durch Kochen mit JK in *α-Jodstearinsäure*, $CH_3(CH_2)_{15}.CHJ.COOH$, weiße Blättchen, Smp. 66°, verwandelt, diese durch Kochen mit KOH in *2,3-Ölsäure*, $CH_3.(CH_2)_{14}CH:CH.COOH$, und *α-Oxystearinsäure*, $CH_3.(CH_2)_{15}CHOH.COOH$, übergeführt. Diese beiden Säuren werden durch P.Ä. getrennt, ungelöst bleibt die Oxysäure, weiße Prismen, aus Chlf., Smp. 90 bis 91°, deren Na-Salz, $C_{18}H_{35}O_3Na$, analysiert wird; in Lsg. geht die *2,3-Ölsäure*, Blätter oder Nadeln aus A., Smp. 59°, welche durch schm. KOH in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wird. Dargestellt und analysiert werden folgende Derivate der 2,3-Ölsäure: Salze: $C_{18}H_{33}O_2Na$; $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ca + H_2O$; $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$ und $C_{18}H_{33}O_2Ag$. *Äthylester der 2,3-Ölsäure*, $C_{20}H_{38}O_2$, Smp. 15°, Sdp. über 360°; *2,3-Ölsäureamid*, $C_{18}H_{35}NO$, Prismen aus A., Smp. 107 bis 108°, und das *Dibromid der 2,3-Ölsäure (2,3-Bibrombernsteinsäure)*, $C_{18}H_{34}O_2Br_2$, weiße Prismen aus P.Ä., Smp. 72°. *Fro.*

Henry Rondel Le Sueur. Δ^{α}-Ölsäure [1]). — *α-Bromstearinsäure* gibt beim Kochen mit alkoh. KOH außer α-Oxystearinsäure auch *Δ^{α}-Ölsäure*, $C_{15}H_{31}.CH:CH.COOH$, von ersterer durch fraktionierende Kristallisation aus Essigester und P.Ä. zu trennen. Lange, platte Nadeln oder glänzende, viereckige Prismen, Smp. 58 bis 59°, wl. in kaltem A., in kalter Chlf.-Lsg. ohne Einw. auf Br. *Ag-Salz*, weißer Niederschlag. *Pb-Salz*, weißer, flockiger Niederschlag, Smp. 157°, unl. in Ä. *Äthylester*, aus Methylalkohol platte Nadeln, Smp. 25 bis 26°. Die Oxydation dieser Δ^{α}-Ölsäure mit alkalischer $KMnO_4$-Lsg. liefert in der Hitze *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$, bei 0° *αβ-Dioxystearinsäure*, $C_{15}H_{31}.CHOH.CHOH.COOH$, Nädelchen vom Smp. 126°, Erstarrungspunkt 124 bis 123°, wl. in kaltem A. und Ä., merklich l. in W. Die von C. und A. Saytzeff [2]) der *Ölsäure* zugeschriebene Formel $C_{14}H_{29}.CH:CH.CH_2.COOH$ ist nicht richtig, ebensowenig kommt die Formel $C_{14}H_{29}.CH_2.CH:CH.COOH$ der *Isoölsäure* (Smp. 44 bis 45°), die Formel $C_{14}H_{29}.CH_2.CH_2.CHOH.COOH$ der *Oxystearinsäure* vom Smp. 82 bis 85° und die Formel $C_{14}H_{29}.CH_2.CHOH.CHOH.COOH$ der *Dioxystearinsäure* vom Smp. 76 bis 78° (aus der Isoölsäure) zu. *Fa.*

Karl Hartl jun. in Wien. Verfahren zur Überführung von Ölsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels

---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1708—1713. — [2]) J. pr. Chem. [2] 37, 269; JB. f. 1888, S. 1916 ff.

Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 148062][1]). — *Ölsäure* und ölsäurehaltige Fettsäuren werden der Dest. mit überhitztem Wasserdampf unterworfen und hierauf erst mit konz. H_2SO_4 behandelt. *Oett.*

Alexis A. Shukoff in St. Petersburg. Verfahren zur Darstellung von Stearolacton aus Ölsäure, Isoölsäure, Elaïdinsäure, Sulfostearinsäure und Oxystearinsäure. [D. R.-P. Nr. 150798][2]). — Durch Einw. von wenigstens 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. Ölsäure, Isoölsäure, Elaïdinsäure, Sulfostearinsäure und Oxystearinsäure bei 60 bis 90° erhält man *Stearolacton.* *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung nahezu geschmackloser organischer Jodpräparate. [D. R.-P. Nr. 150434][3]). — Man erhält *feste, nahezu geschmacklose Jodfettpräparate,* wenn man die durch Einw. von Chlorjod auf überschüssige Ölsäuren erhältlichen Chlorjodadditionsprodd. in Salze organischer Basen überführt und die entstehenden Salze in üblicher Weise zur Trockne bringt. *Oett.*

Giacomo Ponzio. Über die Isoerucasäure[4]). — Alexandroff und Saytzeff haben an Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, Smp. 34°, Jodwasserstoff addiert und durch Abspaltung des letzteren mittels KOH *Isoerucasäure,* Smp. 54 bis 56°, erhalten. Nach Alexandroff und Saytzeff ist dieser Übergang so zu formulieren: $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_{11}.CO_2H \longrightarrow CH_3.(CH_2)_{17}CH_2.CH:CH.CO_2H$. Die beiden Säuren wären daher als strukturisomere zu betrachten. Vf. zeigt, daß die beiden Säuren nicht strukturisomer sind. Erucasäure aus Rapsöl wird erst durch A., dann durch Lösen in Eisessig von Arachinsäure befreit, mit PJ_3 behandelt und die so dargestellte *Jodbehensäure*, $C_{22}H_{43}JO_2$, mit alkoh. KOH (50%ig) einige Stunden erhitzt. Die so dargestellte *Isoerucasäure* schm. bei 54° und liefert mit 2 Br in Eisessiglsg. *Bibrombehensäure,* Smp. 44 bis 46°, welche mit KOH in *Behenolsäure,* $C_{22}H_{40}O_2$, Smp. 57,5°, verwandelt wird. Da in der Behenolsäure, $CH_3.(CH_2)_7 C:C.(CH_2)_{11}.CO_2H$, sich die dreifache Bindung zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatom befindet, dürfte die Doppelbindung der Isoerucasäure an derselben Stelle stehen. Bei der Oxydation der Isoerucasäure mit HNO_3 erhält Vf. *Nonylsäure*, $C_9H_{18}O_2$, Sdp. 249 bis 251°, isoliert über deren Ca-Salz, $(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$, *Dinitrononan*, isoliert als K-Salz, $C_9H_{17}KN_2O_4$, und *Brassylsäure*, $CO_2H.(CH_2)_{11}.CO_2H$, identifiziert als Dimethylester, $C_{15}H_{28}O_4$, Smp. 36°, Sdp. 326°. Auch die Oxydationsspaltung spricht für die Formel $CH_3(CH_2)_7CH:CH.(CH_2)_{11}.CO_2H$ der Isoerucasäure, also für dieselbe Formel, welche der Erucasäure selbst zukommt. *Fro.*

Charles Moureu. Über die Kondensation der Acetylensäureester mit den Alkoholen[5]). — Vf. hat früher[6]) gezeigt, daß Phenylpropiolsäuremethylester bei der Behandlung mit einer Lsg. von Natriummethylat in Methylalkohol 2 Moll. des letzteren bindet unter Bildung von *Dimethylacetalbenzoylessigsäuremethylester*, $C_6H_5.C(OCH_3)_2-CH_2-CO_2CH_3$. Diese Rk. ist allgemein gültig. Die so erhaltenen Acetalester verlieren

[1]) Patentbl. 25, 258. — [2]) Daselbst, S. 820. — [3]) Daselbst, S. 820. — [4]) Gazz. chim. ital. 34, II, 50—55. — [5]) Compt. rend. 138, 206—209. — [6]) Daselbst 137, 259—261; JB. f. 1903, S. 1364.

in der Wärme 1 Mol. A. und geben *β-oxalkylierte Äthylensäureester*, z. B. $C_5H_{11}-C(OC_2H_5)_2-CH_2-CO_2C_2H_5 = C_5H_{11}-C(OC_2H_5)=CH-CO_2C_2H_5 + C_2H_6O$. I. Die Acetylensäureester erhitzen sich beim Vermischen mit einem Mol. Natriumalkylat (in dem betreffenden A. gelöst) stark, oft bis zum Sieden. Man kocht einige Zeit am Rückflußkühler, kühlt ab, gießt in Eiswasser, extrahiert das Prod. mit Ä. und destilliert es im Vakuum. So werden stets Gemenge von Acetalestern und Oxyalkyläthylenestern erhalten. Durch Erhitzen im Rohr auf 125° wurde außer dem oben genannten Methylester noch das *Diäthylacetal des Benzoylessigsäureäthylesters*, $C_6H_5-C(OC_2H_5)_2CH_2-CO_2C_2H_5$, gewonnen vom Sdp.$_{13}$ 153° (korr.). Die durch Verseifung erhaltene freie Säure $C_6H_5-C(OC_2H_5)_2-CH_2-CO_2H$ bildet farblose Kristalle vom Smp. 68° unter Gasentw. Beide Verbb. färben sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ schnell rot infolge der hydrolytischen Wirkung des $FeCl_3$, das die Acetalgruppe unter Abspaltung von A. in eine Ketongruppe verwandelt. II. Die Bildung der Oxyalkyläthylensäureester verläuft sehr glatt. Im allgemeinen genügt halbstündiges Erhitzen der Acetalester auf 170°. Die beginnende Rk. erkennt man am Aufkochen infolge der Abspaltung von A. Zur Darst. der Oxyalkylester kann man natürlich die oben genannten Gemenge benutzen, die dann entsprechend weniger A. abspalten. Durch Dest. werden die Ester gereinigt. So wurden erhalten: *β-Amyl-β-methoxyacrylsäuremethylester*, $C_5H_{11}-C(OCH_3)=CH-CO_2CH_3$, Sdp.[1]) 232 bis 233°; *β-Amyl-β-äthoxyacrylsäureäthylester*, $C_5H_{11}-C(OC_2H_5)=CH-CO_2C_2H_5$, Sdp. 253 bis 253,5°; *β-Amyl-β-propoxyacrylsäurepropylester*, $C_5H_{11}-C(OC_3H_7)=CH-CO_2C_3H_7$, Sdp. 279 bis 280°; *β-Hexyl-β-methoxyacrylsäuremethylester*, $C_6H_{13}-C(OCH_3)=CH-CO_2CH_3$[2]), Sdp. 245 bis 248°; *β-Phenyl-β-methoxyacrylsäuremethylester*, $C_6H_5-C(OCH_3)=CH-CO_2CH_3$, Sdp.$_{14}$ 154 bis 155°; *β-Phenyl-β-äthoxyacrylsäureäthylester*, $C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH-COOC_2H_5$, Sdp.$_{16}$ 167 bis 168°. Im Gegensatz zu den Acetalestern färben sich diese Oxyalkylester mit $FeCl_3$ äußerst langsam. Durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 werden sie in β-Ketonsäureester übergeführt nach der beispielsweisen Gleichung: $C_5H_{11}C(OCH_3)=CH-CO_2CH_3 + H_2O = CH_3OH + C_5H_{11}-CO-CH_2-CO_2CH_3$ (Caproylessigsäuremethylester). Mit Hydrazinhydrat geben diese Ketonsäureester Pyrazolone. Die aromatischen Oxyalkyläthylenester geben bei der Hydrolyse fast ausschließlich Acetophenone, z. B. $C_6H_5-C(OCH_3)=CH-CO_2CH_3 + 2H_2O = 2CH_4O + C_6H_5-CO-CH_3 + CO_2$. S.

Charles Moureu. Oxyalkylierte Äthylensäuren und Kohlenwasserstoffe[3]). — Die im vorangehenden Artikel besprochenen Oxyalkyläthylensäureester gaben bei der Verseifung die nachstehenden *Oxyalkyläthylensäuren*: *β-Amyl-β-methoxyacrylsäure*, $C_5H_{11}-C(OCH_3)=CH-CO_2H$, Smp. 54,5°; *β-Amyl-β-äthoxyacrylsäure*, $C_5H_{11}-C(OC_2H_5)=CH-CO_2H$, Smp. 74°; *β-Amyl-β-propoxyacrylsäure*, $C_5H_{11}-C(OC_3H_7)=CH-CO_2H$, Smp. 58°; *β-Hexyl-β-methoxyacrylsäure*, $C_6H_{13}-C(OCH_3)=CH-CO_2H$, Smp. 55,5°; *β-Phenyl-β-methoxyacrylsäure*, $C_6H_5-C(OCH_3)=CH-CO_2H$, Smp. gegen 180° (unter Zers.); *β-Phenyl-β-äthoxyacrylsäure*, $C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH-CO_2H$, Smp. gegen 160° (unter Zers.). Auch die

[1]) Die angegebenen Sdpp. sind sämtlich „korrigiert". — [2]) Die Formel des Originals enthält statt C_6H_{13}: C_6H_5. — [3]) Compt. rend. **138**, 286—289.

freien Säuren färben sich mit alkoh. Lsg. von $FeCl_3$ nur äußerst langsam und schwach. Mit heißer verd. H_2SO_4 liefern sie die entsprechenden Ketone, z. B. $C_5H_{11}-C(OCH_3)-CH-CO_2H + H_2O = C_5H_{11}-CO CH_3 + CH_3OH + CO_2$. In der Wärme zerfallen diese Säuren glatt in CO_2 und folgende oxyalkylierte Äthylenkohlenwasserstoffe: *2-Amyl-2-methoxyäthylen*, $C_5H_{11}-C(OCH_3)=CH_2$, Sdp. 145,5° (korr.); *2-Amyl-2-äthoxyäthylen*, $C_5H_{11}-C(OC_2H_5)=CH_2$, Sdp. 161 bis 161,5° (korr.); *2-Amyl-2-propoxyäthylen*, $C_5H_{11}-C(OC_3H_7)=CH_2$, Sdp. 181 bis 182° (korr.); *2-Hexyl-2-methoxyäthylen*, $C_6H_{13}-C(OCH_3)=CH_2$, Sdp. 166 bis 168° (korr.); *2-Phenyl-2-methoxyäthylen*, $C_6H_5-C(OCH_3)=CH_2$, Sdp. 197° (korr.); *2-Phenyl-2-äthoxyäthylen*, $C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH_2$, Sdp. 209 bis 210° (korr.)[1]. Durch verd. H_2SO_4 werden diese Verbb. schnell hydrolysiert unter Bildung der entsprechenden Ketone, z. B. $C_6H_{13}-C(OCH_3)=CH_2 + H_2O = C_6H_{13}-CO-CH_3 + CH_3OH$. Mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäss. alkoh. Lsg. behandelt, liefern sie direkt Semicarbazone, die frei werdende Essigsäure bewirkt also schon die Hydrolyse. II. Vf. versuchte, durch Einw. von Natriumalkylaten auf die wahren Acetylenkohlenwasserstoffe $R-C\equiv CH$ zu Verbb. von der Form $R-CH=CH(OR')$ zu gelangen. *Oenanthyliden*, $C_5H_{11}-C\equiv CH$, wird unter diesen Bedingungen nur in die isomere Verb. $C_4H_9-C\equiv C-CH_3$ umgewandelt, wie unter der Einw. von alkoh. KOH (Faworsky); dagegen fixiert Phenylacetylen 1 Mol A. und gibt so die folgenden oxyalkylierten Kohlenwasserstoffe $C_6H_5-CH=CH(OR)$: *2-Phenyl-1-methoxyäthylen*, $C_6H_5-CH=CH(OCH_3)$, Sdp. 210 bis 213° (korr.); *2-Phenyl-1-äthoxyäthylen*, $C_6H_5-CH=CH(OC_2H_5)$, Sdp. 225 bis 226° (korr.); *2-Phenyl-1-propoxyäthylen*, $C_6H_5-CH=CH(OC_3H_7)$, Sdp. 238 bis 241° (korr.); *2-Phenyl-1-isobutoxyäthylen*, $C_6H_5-CH=CH(OC_4H_9)$, Sdp. 248 bis 251° (korr.). Verd. H_2SO_4 hydrolysiert diese Verbb. unter Bildung von Phenylacetaldehyd, z. B. $C_6H_5-CH=CH(OC_4H_9) + H_2O = C_6H_5-CH_2-CHO + C_4H_9.OH$. Das vorstehende 2-Phenyl-1-äthoxyäthylen bildet sich nach Nef[2]) auch durch Einw. von alkoh. KOH auf Phenylacetylen, während nach Faworsky dies Reagens in Allylen, $CH_3-C\equiv CH$, die Oxäthylgruppe nicht an die Stelle 1, sondern 2 führt, so daß 2-Methyl-2-äthoxyäthylen, $CH_3-C(OC_2H_5)=CH_2$, entsteht. *S.*

Charles Moureu. Über die Kondensation der Acetylensäureester mit den Alkoholen. Synthese der β-Acetalester[3]). — Während die Acetylencarbonsäuren $R-C\equiv C-CO_2H$ durch Kochen mit alkoh. KOH in die entsprechenden Ketonsäuren $R-CO-CH_2.CO_2H$ und durch wäss. KOH in die Ketone $R-CO-CH_3$ übergeführt werden[4]), wirkt Natriumalkylat (in dem gleichen A. gelöst) auf Acetylensäureester unter spontaner Erhitzung derartig ein, daß durch Aufnahme von 1 oder 2 Moll. A. gleichzeitig ein *β-Oxyalkyläthylensäureester*, $R-C(OR')=CH-CO_2R'$, und ein *β-Acetalsäureester*, $R-C(OR')_2-CH_2-CO_2R'$, gebildet werden. In den im folgenden unter I. und II. beschriebenen Fällen gelang es, durch Erhitzen des Rohprod. im Rohr auf 125° reine Acetalester zu

[1]) Dieser Kohlenwasserstoff, sowie die Säure, aus der er entsteht, ist schon von Claisen (Ber. 29, 1006; JB. f. 1896, S. 849) beschrieben. — [2]) Ann. Chem. 308, 264 ff.; JB. f. 1899, S. 1493. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 493—509. — [4]) Moureu und Delange, daselbst 29, 666—676; JB. f. 1903, S. 830 und 839.

erhalten. I. Kondensation des Phenylpropiolsäuremethylesters mit Methylalkohol. *Dimethylacetal des Benzoylessigsäuremethylesters*, $C_6H_5-C(OCH_3)_2-CH_2-CO_2CH_3$. Aus der vorläufigen Mitteilung[1]) bereits in den vorigen Jahrgang[2]) aufgenommen. II. Kondensation des Phenylpropiolsäureäthylesters mit Äthylalkohol. *Diäthylacetal des Benzoylessigesters*, $C_6H_5-C(OC_2H_5)_2-CH_2-CO_2C_2H_5$. Der Bericht im Artikel auf S. 927 ist durch Folgendes zu ergänzen. Dichte des neuen Esters $D._0^0 = 1{,}0553$, $D._0^{19} = 1{,}0403$, $n_D^{19} = 1{,}488$. Er wird durch wäss. Natronlauge sehr langsam, durch alkoh. Kali schnell verseift. Aus der von A. zuvor befreiten Lsg. wurde die freie *Diäthylacetalbenzoylessigsäure* durch sehr vorsichtiges Ansäuern mit verd. H_2SO_4 unter Kühlung mit Eis und Ausziehen mit Ä. gewonnen, denn sie ist schon bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig, wenngleich weniger als die dimethylierte Säure. III. Mischungen von β-Acetalestern, $R-C(OR')_2-CH_2-CO_2R'$, und β-Oxyalkyläthylenestern, $R-C(OR')=CH-CO_2R'$. Das Verhältnis, in dem sich diese Estergemische bei der Einw. von Natriumalkylaten auf Acetylenester bilden, ist außer von der Natur des letzteren und des eingeführten Alkohols hauptsächlich von der angewandten Temperatur abhängig, derart, daß mit steigender Temperatur die Menge des Acetalesters zunimmt. Mit den cyklischen Estern (Phenylpropiolsäureestern) gelang, wie erwähnt, die Darst. reiner Acetalester; dies konnte mit den Amylpropiolsäureestern nicht erreicht werden. Die einzelnen, bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche werden näher beschrieben. *Amylpropiolsäurepropylester*, $C_5H_{11}-C\equiv C-CO_2C_3H_7$, der bisher noch nicht beschrieben ist, bildet ein farbloses Öl von schwachem Geruch, $Sdp._{17}$ 133 bis 134° (korr.), $D._0 = 0{,}9247$. *S.*

Ch. Moureu. Über die Spaltung der Acetalester durch Hitze. Allgemeine Methode der Synthese β-oxyalkylierter Äthylenester[3]). — Spezielle Beschreibung der auf S. 927 besprochenen Rkk. und Verbb. Zur Ergänzung diene das Folgende. *β-Amyl-β-methoxyacrylsäuremethylester*, $D._0^{16} = 0{,}9676$; $D._0^0 = 0{,}9806$; $n_D^{16} = 1{,}4592$. *β-Amyl-β-äthoxyacrylsäureäthylester*, $D._0^0 = 0{,}9508$; $D._0^{15} = 0{,}9381$; $n_D^{15} = 1{,}4564$. *β-Amyl-β-propoxyacrylsäurepropylester*, $D._0^0 = 0{,}09348$; $D._0^{16,5} = 0{,}9221$; $n_D^{16,5} = 1{,}4564$. Die aus diesen drei Estern durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 neben einem Keton entstehenden Ketonsäureester geben mit Hydrazin das bei 195° schm. *3-Amylpyrazolon*, $C_5H_{11}-\overline{C=N-NH-CO-CH_2}$[4]). *β-Hexyl-β-methoxyacrylsäuremethylester*, $D._0^0 = 0{,}9717$; $D._0^{15} = 0{,}9596$; $n_D^{15} = 1{,}4584$. Der durch Hydrolyse neben etwas Methylhexylketon entstehende Ketonsäureester ($Sdp._{18}$ 120 bis 122°) gibt mit Hydrazin das bei 197° schm. *Hexylpyrazolon*[2]). *β-Phenyl-β-methoxyacrylsäuremethylester*, $D._0^0 = 1{,}141$; $D._0^{15} = 1{,}1285$; $n_D^{15} = 1{,}5547$. *β-Phenyl-β-äthoxyacrylsäureäthylester*, $D._0^0 = 1{,}087$; $D._0^{16} = 1{,}074$; $n_D^{16} = 1{,}5336$. Zusammenfassend wird bemerkt, daß die β-Oxyalkyläthylenester einen höheren Sdp. haben als die β-Acetalester, aus denen sie durch Abspaltung

---

[1]) Compt. rend. **137**, 259—261. — [2]) JB. f. 1903, S. 1364. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 509—517. — [4]) Moureu und Delange, daselbst [3] **29**, 666—672; JB. f. 1903, S. 840.

von 1 Mol. eines Alkohols entstehen. Ferner, daß die beobachteten Molekularrefraktionen der Oxyalkyläthylenester durchweg kleiner sind als die nach der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$ aus den Atomrefraktionen berechneten. S.

Ch. Moureu. β-Oxyalkyläthylensäuren [1]). — Speziellere Beschreibung der auf S. 927 besprochenen Säuren. Bezüglich ihrer Darst. aus den zugehörigen Estern ist nachstehendes bemerkenswert. Die Verseifung durch wäss. Kali verläuft selbst in der Wärme sehr langsam. Eine Kalilsg. in 96 %igem A. führt infolge ihres Gehaltes an Kaliumäthylat zur Rückbildung einer gewissen Menge Acetalsäureester, so daß schließlich ein Gemenge von dioxyalkylierter (Acetalsäure) und monoxyalkylierter Säure erhalten wird. Zur Verseifung muß daher eine wäss.-alkoh. Kalilauge (5 Vol. A. : 1 Vol. W. oder ähnlich) angewandt werden. Die Isolierung der Säuren aus der alkalischen, von unverseiften Anteilen durch Ä. befreiten Lsg. darf nur mit der eben ausreichenden Menge Säure (unter Zusatz von etwas Helianthin) und unter guter Kühlung geschehen. S.

Ch. Moureu. Über die Spaltung der Oxyalkyläthylensäuren durch Hitze. Oxyalkyläthylenkohlenwasserstoffe [2]). — Die bereits auf S. 928 besprochene *Spaltung der Oxyalkyläthylensäuren* wird durch halbstündiges Erhitzen (von 6 bis 8 g) im Ölbade von 150 bis 175° bewirkt; man steigert nach dem Aufhören der CO_2-Entw. die Temperatur bis zum Destillieren der Prodd. Bezüglich der Eigenschaften der letzteren ist folgendes nachzuholen. *2-Amyl-2-methoxyäthylen*, $D._0^0 = 0,8252$; $D._0^{13,5} = 0,8148$; $n_D^{13,5} = 1,4284$. *2-Amyl-2-äthoxyäthylen*, $D._0^0 = 0,822$; $D._0^{15,5} = 0,8125$; $n_D^{15,5} = 1,4274$. *2-Amyl-2-propoxyäthylen*, $D._0^0 = 0,8342$; $D._0^{16,5} = 0,8223$; $n_D^{16,5} = 1,4304$. *2-Hexyl-2-methoxyäthylen*, $D._0^0 = 0,8298$; $D._0^{16} = 0,8170$; $n_D^{16} = 1,4309$. *2-Phenyl-2-methoxyäthylen* (*α-Methoxystyrolen*), $D._0^0 = 1,0158$; $D._0^{21} = 1,003$; $n_D = 1,5442$. *2-Phenyl-2-äthoxyäthylen* (*α-Äthoxystyrolen*), $D._0^0 = 0,990$; $D._0^{17,5} = 0,9774$; $D._D^{17,5} = 1,5304$. S.

Ch. Moureu. Über die Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Alkoholen [3]). — Die Eigenschaften der bereits auf S. 928 besprochenen Prodd. der Einw. von *Natriumalkylaten auf Phenylacetylen* sind durch folgende Angaben zu ergänzen. *2-Phenyl-1-methoxyäthylen* (*ω-Methoxystyrolen*), $D._0^0 = 1,015$; $D._0^{15,5} = 1,001$; $n_D^{15,5} = 1,5647$. *2-Phenyl-1-äthoxyäthylen*, $D._0^0 = 0,994$; $D._0^{16} = 0,9823$; $n_D^{16} = 1,5514$. *2-Phenyl-1-propoxyäthylen* (*ω-Propoxystyrolen*), $D._0^0 = 0,978$; $D._0^{15,5} = 0,966$; $n_D^{15,5} = 1,542$. *2-Phenyl-1-isobutoxyäthylen* (*ω-Isobutoxystyrolen*), $D._0^0 = 0,958$; $D._0^{16} = 0,946$; $n_D^{16} = 1,5342$. Die Molekularrefraktion der vorstehenden vier Verbb. ist um 2 Einheiten größer als die theoretisch berechnete [4]). S.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 517—522. — [2]) Daselbst, S. 522—526. — [3]) Daselbst, S. 526—528. — [4]) Für die 2,2-substituierten Äthylene des vorangehenden Referats stimmen die beobachteten Mol.-Refraktionen mit der berechneten meist gut überein.

G. Blanc und M. Desfontaines. Über einige Derivate der racemischen α-Campholytsäure und der racemischen α-Campholensäure[1]). — Vff. haben, um die von ihnen vermutete Homologie der *α-Compholytsäure* und *α-Campholensäure* nachzuweisen, die folgenden Derivate untersucht. *α-Campholytsäureamid* erhält man durch Erhitzen von α-campholytsaurem Ammonium (dargestellt durch Einleiten von NH_3 in eine äth. Lsg. der Säure) im Rohr auf 200°. Es kristallisiert aus heißem W. in perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. 103°, ziemlich ll. in A., Bzl., viel schwerer in W., P. Ä. Durch Lösen in einer vorher von aller HCl durch Erwärmen befreiten Lsg. von PCl_5 in $POCl_3$ und darauf folgendes Erwärmen bei 50 bis 60° bis zum Aufhören der HCl-Entw. wird das Amid in das *Campholytsäurenitril*, $C_8H_{13}CN$, eine bei 200 bis 205° sd. Fl., verwandelt. Dasselbe ist jedoch keine reine Substanz, denn beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge liefert es neben α-Campholytsäureamid (Smp. 103°) kleine Mengen eines anderen bei 172° schm. Amids. Neben dem Nitril bildet sich bei der vorerwähnten Rk. eine chlorhaltige, campherartig riechende Verb., $C_8H_{13}CCl_2NH_2$, die sich beim Druck ausbreitet, gegen 175° schm. und schon unterhalb dieser Temperatur sublimiert. Durch Reduktion von α-Campholytsäurenitril mit Natrium und A. wird ein bei 184 bis 185° sd. *Amin* erhalten. Das Ureïd und Oxamid desselben kristallisieren unvollkommen und schm. höchstens bei 112 bzw. 125°. Neben dem Amin bildet sich in geringer Menge ein fester campherartiger und leicht flüchtiger Körper (Campholen, C_9H_{12}?). Mit diesem Amin erwarteten die Vff. identisch zu finden das *racemische α-Aminocampholen*, welches aus dem Amid der α-Campholensäure entsteht. Dieses Amid wird aus *r-α-Campholensäurenitril* (Sdp. 228° bzw. 114° bei 18 mm) erhalten, das seinerseits durch Behandlung von r-Campheroxim mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird. Das *r-α-Campholensäureamid* kristallisiert in großen weißen Schuppen vom Smp. 122°. Das daraus mittels Brom und Natronlauge dargestellte *α-Aminocampholen* siedet zwar wie obiges Amin bei 184°, aber das entsprechende *Ureïd*, $C_9H_{15}NH{-}CO{-}NH_2$, schm. bei 115 bis 116°, das *Oxamid*, $(C_9H_{14}NH{-}CO)_2$, bei 133 bis 134°. Die Identität der beiden Amine kann daher nicht bestimmt behauptet werden, wiewohl ein Gemisch der beiden entsprechenden Ureïde den mittleren Smp. 114°, ein Gemisch der Oxamide den mittleren Smp. 130° besitzt. S.

William Henry Perkin jr. und Jocelyn Field Thorpe. αα-Dimethylbutan-αβδ-tricarbonsäure, γ-Keto-ββ-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure und Synthese des inaktiven α-Campholactons, der inaktiven α-Campholytsäure und der β-Campholytsäure [Isolauronolsäure][2]). — *β-Cyan-αα-dimethylbutan-αβδ-tricarbonsäuretriäthylester*, $COOC_2H_5 . CH_2 . CH_2 . C(CN)(COOC_2H_5) . C(CH_3)_2 . COOC_2H_5$, farbloses Öl, $Sdp._{20}$ 210°, läßt sich synthetisch darstellen aus *Cyandimethylbernsteinsäureester* und *β-Jodpropionsäureester*. Dabei wird oft die Ausbeute durch Bildung von *Acrylsäureäthylester* (durch Abspaltung von HJ aus dem Jodpropionsäureester) sehr verringert. Letzterer läßt sich aber durch Na-Cyanessigester in *α-Cyanglutarsäureester* und dieser

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 381—386; Compt. rend. 138, 696—697. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 128—143.

durch *α-Bromisobuttersäureester* in den gewünschten Ester überführen. *Dimethylbutantricarbonsäure*, $COOH.CH_2.CH_2.CH(COOH).C(CH_3)_2.COOH$, sandiges Pulver, Smp. 155 bis 157°, aus Ä. Prismen oder Blättchen. *Triäthylester*, farbloses Öl, Sdp.$_{40}$ 195°. Beim Erhitzen unter 45 mm Druck liefert die Dimethylbutantricarbonsäure ein inneres *Anhydrid*, $COOH.CH_2.CH_2.CH.CO.O.CO.C(CH_3)_2$, aus Bzl. vierseitige Platten, Smp. 98°, wl. in kaltem W. Durch alkoh. KOH läßt sich der Cyandimethylbutantricarbonsäuretriäthylester partiell verseifen zu dem *Dikaliumsalz des Monoäthylesters*, $COOK.C(CN)(CH_2.CH_2.COOC_2H_5).C(CH_3)_2.COOK$. Die freie *Säure* ist ein dickes Öl, welches bei 150° CO_2 abspaltet und eine *Verb.* $COOH.C(CH_3)_2.CH(CN).CH_2.CH_2.COOC_2H_5$ (?) als ein dickes Öl vom Sdp.$_{50}$ 245 bis 250° hinterläßt. Erhitzt man das Na-Salz der Dimethylbutantricarbonsäure mit Essigsäureanhydrid auf 135 bis 140°, so entsteht unter CO_2-Abspaltung *Ketodimethylpentamethylencarbonsäure*, $COOH.CH.CH_2.CH_2.CO.C(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus heißem W.) oder harte Prismen (aus Ä.), Smp. 109 bis 110°. *Äthylester*, Öl, Sdp. 170 bis 172°. *Ketoximdimethylpentamethylencarbonsäure*, Kristallkrusten, Smp. 195° (Zers.). *Semicarbazon*, $C_9H_{15}N_3O_3$, sandiges Pulver, wl. in W., Smp. 217°. Ketodimethylpentamethylencarbonsäure liefert bei der Reduktion mit Na und A. *trans-γ-Hydroxydimethylpentamethylencarbonsäure*, $COOH.CH.CH_2.CH_2.CHOH.C(CH_3)_2$, glänzende Prismen, Smp. 100 bis 101°, diese mit HBr *γ-Bromdimethylpentamethylencarbonsäure* (farbloses Öl), und diese beim Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. *Dimethylcyklopentencarbonsäure*, $COOH.CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3)_2$, farbloses, beim Erkalten grün werdendes Öl, Sdp. 236°. Bei Einw. von CH_3MgJ auf Ketodimethylpentamethylencarbonsäureäthylester (s. o.) entsteht *inaktives α-Campholacton*, $C(CH_3)(CH_2).C(CH_3)_2.CH(CH_2).CO.O$, gelbliches, pfefferminzartig riechendes Öl, Sdp.$_{50}$ 155 bis 157°, mit W.-Dämpfen flüchtig. Die aus dem Lacton und Baryt-W. erhaltene inaktive *γ-cis-Hydroxytrimethylpentamethylencarbonsäure* ist ebenfalls ein Öl, welches rasch W. abgibt und in das Lacton übergeht. Letzteres liefert mit HBr die inaktive *γ-Bromtrimethylpentamethylencarbonsäure*, $CBr(CH_3).C(CH_3)_2.CH(COOH).CH_2.CH_2$, weiß, kristallinisch, Smp. 105 bis 108°. Ihr *Äthylester* läßt sich direkt aus dem Lacton, PBr_5 und A. darstellen, Öl, Sdp.$_{70}$ 165 bis 170°. Die freie Säure gab bei Behandlung mit KCN einigemal sehr geringe Mengen von *i-Camphersäure*. Beim Kochen mit überschüssiger Na_2CO_3-Lsg. liefert sie *inaktive α-Campholytsäure*, $CH:C(CH_3).C(CH_3)_2.CH(COOH).CH_2$, dickes Öl, Sdp.$_{45}$ 162 bis 164°, und diese beim Digerieren mit 25%iger H_2SO_4 *β-Campholytsäure* (*Isolauronolsäure*), $CH_2.C(CH_3)_2.C(CH_3):C(COOH).CH_2$, Blättchen vom Smp. 130°. ***Fa.***

Moritz Kitt. Über Eläomargarinsäure [1]). — Die von Cloëz im chinesischen Holzöl entdeckte *Eläomargarinsäure*, rhombische Blättchen, Smp. 48°, nimmt schon in wenigen Stunden die 8,5 Proz. an Gewicht zu, welche sie nach Cloëz in 14 Tagen zunehmen soll. Die Analyse der Säure liefert keine verläßlichen Zahlen. Durch HNO_3 wird die Säure zu *Azelaïnsäure*, durch $KMnO_4$ zu *Dioxystearinsäure*, einer in W. l. festen Fettsäure, Smp. 97 bis 98°, und zu flüchtigen Säuren oxydiert. Vf. empfiehlt, das fette Öl der Samen von Aleurites cordate syn. Elaeococca vernicia nach Cloëz *Eläococcaöl* zu nennen, da auch der *Gurjunbalsam* unter dem Namen Holzöl in den Handel komme. *Fro.*

Tokuhei Kametaka. Die Zusammensetzung der sogenannten Eläomargarinsäure [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [3]). *Ba.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

L. Bouveault und G. Blanc. Hydrierung der Ester von Säuren, welche außerdem die Funktion von Oxyalkylen oder Acetalen haben [4]). — Oxysäuren und Aminosäuren lassen sich durch Natrium und A. nicht zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Anders verhalten sich die Oxyalkylsäuren, jedoch ist die Stellung der Gruppe OR von Einfluß. In α-Stellung wird sie abgespalten; so gibt Amylglycolsäureester Amylalkohol und Äthylalkohol, $C_5H_{11}O{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 + 6H = C_5H_{11}OH + 2C_2H_6O$. In β-Stellung tritt normale Reduktion ein, so wird *β-Äthoxypropionsäureester* (aus β-Chlorpropionsäureester durch $NaOC_2H_5$) zum *Monoäthylin des Trimethylenglycols*, einer in W. ziemlich l. Fl. vom Sdp. 160°, $D_0^4 = 0{,}936$, reduziert: $C_2H_5O{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 + 4H = C_2H_5O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH + C_2H_6O$. Das *Semicarbazon* seines *Pyrotraubensäureesters* bildet Kristalle vom Smp. 127 bis 128°. Der ungesättigte *β-Äthoxycrotonsäureester*, $CH_3{-}C(OC_2H_5){=}CH{-}CO_2C_2H_5$, wird teils zu Buttersäure, teils zu der neutralen Verb. $C_6H_{14}O{=}CH_3{-}CH(OC_2H_5){-}CH_2{-}CH_2OH$ vom Sdp. 168° red. — *$\gamma\gamma$-Diäthoxyvaleriansäurepropylester*, $CH_3{-}C(OC_2H_5)_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2C_3H_7$, eine Fl. vom $Sdp._{15}$ 115 bis 120°, die durch Behandlung von Lävulinsäurepropylester mit salzsaurem Äthylimidoformiat in Ggw. von absolutem A. in der Kälte dargestellt war, gab bei der Reduktion nur kleine Mengen eines inkonstant sd. Prod. von annähernd der erwarteten Zus. eines Acetalalkohols, $C_9H_{20}O_3$. Die Acetalgruppe, die für sich der Einw. von Alkaliäthylaten vollkommen widersteht, wird also tief verändert, wenn sie mit einer Estergruppe vergesellschaftet ist. *S.*

L. Bouveault und G. Blanc. Hydrierung der Oxysäure- und Ketonsäureester [5]). — Durch Behandlung von *$\beta\beta$-Methylhexyl-β-oxypropionsäureester* mit Natrium und A. tritt Spaltung in die Komponenten ein, aus denen dieser Ester durch Zink oder Mg dargestellt werden kann (Methode von Reformatsky), nämlich in Methylhexyl-

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11, 190—191; Ref. Chem. Centr. 75, II, 949—950. — [2]) Journal of the College of Science, university of Tokyo, Vol. XIX, Art. 12. — [3]) JB. f. 1903, S. 827. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1210—1213. — [5]) Daselbst, S. 1213—1215.

keton und Essigester: $C_6H_{13}-C(CH_3)(OH)-CH_2-CO_2C_2H_5 = C_6H_{13}-CO-CH_3 + CH_3-CO_2C_2H_5$. Jedes dieser Prodd. wird dann weiter red., das Keton teils zum *sekundären Caprylalkohol*, $C_6H_{13}-CH(OH)-CH_3$, teils zu einem Pinakon, $C_{16}H_{24}O_2$. — Analog gibt *β-Hydroxyäthyldihydrogeraniat* (aus natürlichem Methylheptenon, Jodessigsäureester und Zink) teils *Methylheptenol* (Sdp. 175 bis 177°, Sdp.$_{10}$ 75°), das durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in *Trimethylpentandioloxyd* übergeht[1]): $(CH_3)_2=C=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)OH = (CH_3)_2=C-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)O$, teils ein Pinakon vom Sdp.$_{10}$ 140°. Benzaldehyd kondensiert sich mit Jodessigester und Mg zu *β-Phenyl-β-oxypropionsäureester*, $C_6H_5-CH(OH)CH_2-CO_2C_2H_5$, der bei der Reduktion keinen Alkohol, sondern nur Zimtsäure liefert. — Pyrotrauben- und Lävulinsäureester liefern mit Na und A. nur gefärbte, schlecht charakterisierte Prodd. Dagegen gibt *α-Isobutylacetessigester* ziemlich viel Isobutylessigsäure, daneben *Isobutyläthylalkohol* oder *2-Methylpentanol-5* vom Sdp. 160 bis 165°[2]), $D^4_0 = 0{,}840$: 1. $CH_3-CO-CH(C_4H_9)-CO_2C_2H_5 + C_2H_6O = CH_3-CO_2C_2H_5 + C_4H_9-CH_2-CO_2C_2H_5$; 2. $C_4H_9-CH_2CO_2C_2H_5 + 4H = C_2H_6O + C_4H_9-CH_2-CH_2-OH$. *α-Allylacetessigester* gab *Allyläthylalkohol* (Penten-1-ol-5), eine unangenehm riechende Fl. vom Sdp. 139 bis 142°, $D^4_0 = 0{,}863$. Die disubstituierten Acetessigester werden noch viel glatter red.; so gibt Methylpropylacetessigester über 50 Proz. *Methyläthylpropylalkohol* (2-Methylpentanol-1) vom Sdp. 146 bis 148°.
S.

Alfred Coehn und Stefan Jahn. Über elektrolytische Reduktion der Kohlensäure[3]). — Royer[4]) hat vor längerer Zeit die Bildung von Ameisensäure bei elektrolytischer Reduktion von *Kohlensäure* nachgewiesen. Die Vff. benutzten zur Erkennung einer etwaigen Reduktion der Kohlensäure die Messung der Entladungsspannung des Wasserstoffs vor und nach Zuführung von CO_2. In fünffach normaler H_2SO_4 blieben die kathodischen Potentialkurven von Pt, Pd, Ni, Hg, C beim Sättigen der Fl. mit CO_2 unverändert, d. h. es findet keine Reduktion statt. Für die Versuche mit Carbonaten und Bicarbonaten ist diese Methode nicht anwendbar; es wurde eine Zersetzungszelle benutzt, deren Anode aus Pt, deren Kathode aus verschiedenem Material (amalgamiertem Zn, verzinktem Zn, amalgamiertem Cu) bestand, beide durch einen Toncylinder getrennt. Na_2CO_3 wurde nicht red., dagegen $NaHCO_3$. Als geeigneter Elektrolyt erwies sich eine beständig von CO_2 durchströmte kaltgesättigte Lsg. von K_2SO_4. Die Stromstärke betrug meist 0,25 Amp., die Stromdichte 0,001 Amp.-qcm. Als einziges nachweisbares Reduktionsprod. trat hierbei *Ameisensäure* auf, deren Menge sowohl acidimetrisch als oxydimetrisch bestimmt wurde[5]). Auf den Betrag der Reduktion ist das Material der Kathode von großem und nicht immer

[1]) Wallach, Ann. Chem. **275**, 171; JB. f. 1893, S. 1529, 1542. — [2]) Im Original steht diese Zahl als Smp., was ein Irrtum sein dürfte. — [3]) Ber. **37**, 2836—2842. — [4]) Compt. rend. **70**, 731; JB. f. 1870, S. 633. Bezüglich der Reduktion von CO_2 zu Ameisensäure durch Metalle s. Lieben, Monatsh. Chem. **16**, 211; **18**, 582; JB. f. 1895, S. 676; f. 1897, S. 665. — [5]) Die Ursache der z. T. recht erheblichen Abweichungen der nach beiden Methoden bestimmten Mengen Ameisensäure voneinander bleibt noch zu ermitteln.

erklärbarem Einfluß. An den meisten Elektroden trat die Reduktion gar nicht oder nur spurenweise ein, an frisch verzinktem Zn (im CKN-Bade) wurden schwankende, bis 50 Proz. der berechneten steigende Mengen Ameisensäure gewonnen, entsprechend der hohen Überspannung des an diesem Metall entwickelten Wasserstoffs. Bei amalgamiertem Zn zeigte sich die eigentümliche Erscheinung, daß bei wiederholter Benutzung desselben (jedesmal frisch amalgamierten) Zinkcylinders die Wirkung rasch zunimmt, dann aber plötzlich verschwindet und die Elektrode nun dauernd deformiert, d. h. für Reduktionszwecke unbrauchbar bleibt. Ene Versuchsreihe gab z. B. 57, 76, 82, 1, 25, 23, 10, 29 Proz. Die Ursache dieses Verhaltens besteht wahrscheinlich in Stromschwankungen. Durch sorgfältige Vermeidung derselben gelang es, mit einer Elektrode bei wiederholter Benutzung fast quantitative Ausbeuten zu erhalten und sogar bei stürmischem Einleiten von CO_2 die Stromdichte auf den 10fachen Betrag zu steigern, ohne daß Wasserstoffentw. eintrat. Reine, wäss. Kohlensäurelsg. gab ebenfalls, wenn auch wenig, Ameisensäure. Es ergibt sich somit, daß nur das KCO_3-Ion reduzierbar ist. *S.*

R. Anschütz und W. Bertram. Über die Anilide und Phenetidide der Acetylglycolsäure und der Acetylsalicylsäure[1]). — Die nachstehend genannten Verbb. wurden ebenso wie die der Acetylmilchsäure (siehe S. 936) durch Einw. der betreffenden Säurechloride auf die äth. Lsg. von 2 Moll. Anilin bzw. p-Phenetidin gewonnen. *Acetylglycolsäureanilid*, $C_4H_5O_3$–NHC_6H_5, Smp. 89 bis 90°, kristallisiert aus W. in feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln; ll. in A., Methylalkohol und Chlf., schwerer in W., Ä., Bzl. und Toluol. *Acetylglycolsäure-p-phenetidid*, $C_4H_5O_3$–NH–C_6H_4–OC_2H_5, Smp. 130 bis 131°; aus sehr verd. A. in zarten, glänzenden Nadeln, ll. in A. und Methylalkohol, sehr schwer in W. Gegen W. verhält sich Acetylglycolsäure wie Acetylmilchsäure. Die für die Spaltung beider Säuren tabellarisch angegebenen Zahlen sind noch nicht als endgültig zu betrachten. *Acetylsalicylsäureanilid*, CH_3CO–O–C_6H_4–CO–NHC_6H_5, Smp. 136 bis 137°, kristallisiert aus A. in zarten, glänzenden Nadeln, ll. in A. und Chlf., etwas schwerer in Bzl., Ä. und P.Ä., sehr wenig in W., selbst warmem. *Acetylsalicylsäure-p-phenetidid*, $C_{17}H_{17}NO_4$, Smp. 132°, kristallisiert aus A. und W. in zarten, glänzenden Nadeln, ll. in A., Chlf., Ä., Bzl., schwer und nur bei längerem Erhitzen in P.Ä. und W. Nach dem amer. Pat. Nr. 706356 von S. L. Summer[2]), d. h. durch Erwärmen von Salicylsäure und Phenetidin mit $POCl_3$ auf etwa 100°, dann Einw. von Acetanhydrid auf das Prod. (Salicyl-p-phenetidin) wird dieselbe Verb. gewonnen, während im Patent der Smp. 85° angegeben ist. Die Acetylgruppe ist in den beschriebenen Aniliden und Phenetididen so fest gebunden, daß sie selbst durch längeres Kochen mit W. nicht abgespalten wird. Dreser prüfte die pharmakologische Wirkung der sechs acetylierten Anilide und Phenetidide (vgl. Original). *S.*

E. Jungfleisch. Über eine Methode der Spaltung der Gärungsmilchsäure in ihre optisch aktiven Komponenten[3]). — Löst man gärungs-

[1]) Ber. 37, 3975—3977; vgl. auch JB. f. 1903, S. 833. — [2]) Chemikerzeit. 26, 809 (1902). — [3]) Compt. rend. 139, 56—59.

milchsaures Chinin (gleiche Moll. Milchsäure und Chinin enthaltend) in dem gleichen Gew. w. A. von 70 Proz. und läßt erkalten, so scheiden sich d- und l-Chininlactat mit 1 H_2O in Kristallnadeln aus, so daß die Masse erstarrt. Bei ruhigem Stehen verschwinden allmählich die Nadeln, und an ihrer Stelle bilden sich oktaëdrische Kristalle von d-milchsaurem Chinin. Man löst den letzten Rest der Nadeln durch Erw. auf 40°, sammelt die oktaëdrischen Kristalle, bringt die Mutterlauge durch Verdunsten auf die ursprüngliche Konz. und gewinnt so eine zweite und dritte Kristallisation. Die Lsg. hält man durch Chininzusatz stets schwach alkalisch. Nachdem so etwa $^1/_3$ der Lactate als d-Salz gewonnen ist, dest. man aus der Mutterlauge den A. ab; die rückständige Fl. erstarrt langsam zu einer Masse sehr langer, seidenglänzender Nadeln von *l-milchsaurem Chinin*, $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltend. Das *Chinin-d-lactat* kristallisiert aus konz. w. Lsgg. in feinen Nadeln, aus kalten wäss. oder alkoh. Lsgg. in den erwähnten pseudoquadratischen Kristallen ($a : c = 1 : 1,8103$). Ein klarer Kristall verwandelt sich bei 150° in eine verworrene Nadelmasse, andererseits verwandeln sich die Nadeln in der Kälte allmählich in oktaëdrische Kristalle; das Salz ist also dimorph. Die aus dem Chininsalz abgeschiedene d-Milchsäure, sowie das daraus bereitete *Zinksalz* sind merklich verschieden von der Fleischmilchsäure und ihrem Zinksalz. Dagegen besitzt das fleischmilchsaure Chinin alle Eigenschaften des obigen d-milchsauren Chinins. *S.*

E. Jungfleisch. Rechts- und Linksmilchsäure verhalten sich in ihren Reaktionen nicht gleichartig[1]). — Man nimmt gewöhnlich an, daß die optisch entgegengesetzten Modifikationen nur in der Form und im Drehungssinne verschieden sind. Vf. hat schon früher[2]) angegeben, daß die Natriumammoniumsalze der d- und l-Weinsäure auch in ihrer Löslichkeit verschieden sind, und zahlreiche analoge Tatsachen sind später veröffentlicht worden. Weitere Verschiedenheiten haben sich beim Studium der *d-* und *l-Milchsäure* ergeben. Es gelingt, wie oben angegeben, aus dem Gemenge ihrer Chininsalze etwa $^1/_3$ d-Salz abzuscheiden; die Mutterlauge liefert viel weniger l-Salz, und der ganze Rest besteht aus (d + l)-Salz. Es scheint also, daß das l-milchsaure Chinin sich in das racemische Salz verwandelt. Weiter ergab sich, daß bei der Zers. des d- und l-milchsauren Chinins mit Baryt, Kalk oder Kali ganz verschieden stark drehende Salze[3]) dieser Basen entstanden, je nach der angewendeten Menge der Basen und der Zersetzungstemperatur. Auch wurde bei der Überführung der l-milchsauren Alkalisalze in das Zinksalz neben l-milchsaurem Zink auch das racemische Zinksalz erhalten. Auch die d-Milchsäure geht in die inaktive Form über, aber viel schwerer als die l-Säure. *S.*

R. Anschütz und W. Bertram. Über die Acetylgärungsmilchsäure[4]). — *Acetylmilchsäure* ist bereits von J. Wislicenus[5]) und Max Siegfried[6]) beschrieben worden. Ersterer hatte sie zweifellos, wenn auch nicht rein, in Händen, Siegfrieds Angaben weichen von den

---

[1]) Compt. rend. **139**, 203—206. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **41**, 222; JB. f. 1884, S. 303. — [3]) Die Salze der Milchsäure drehen bekanntlich entgegengesetzt wie die zugehörigen Säuren. — [4]) Ber. **37**, 3971—3974. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 60; JB. f. 1862, S. 300. — [6]) Ber. **22**, 2715; JB. f. 1890, S. 1390.

nachstehenden vollkommen ab. Acetylmilchsäure, $CH_3-CH(O-CO-CH_3)$ CO_2H, ist schwieriger darzustellen als Acetylglycolsäure [1]), doch ist das Verfahren im allgemeinen dasselbe. Trockene reine Gärungsmilchsäure wird unter Eiskühlung allmählich mit überschüssigem, reinem Acetylchlorid versetzt und nach beendigter HCl-Entw. durch Fraktionieren unter sehr geringem Druck isoliert. Sie bildet zuerst einen dickflüssigen Sirup und erstarrt allmählich zu hygroskopischen Kristallen vom unscharfen Smp. 57 bis 60°. $Sdp._{11}$ 127° (Bad 142°). Sie wird von W. bei gew. Temperatur nur langsam hydrolysiert, schneller bei 100°, bei 150 bis 160° in 5 Stunden fast vollständig. *Acetylmilchsäurechlorid*, $CH_3CH(O.COCH_3)COCl$, $Sdp._{11}$ 56°, $Sdp._{760}$ 150°. Aus der Säure durch PCl_3. Farblose Fl. von unangenehmem, die Augen angreifendem Geruch. $D._4^{17} = 1,1920$. $n_D^{17} = 1,4241$. Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit reinem Guajacol *Acetylmilchsäureguajacol*, $C_5H_7O_4-C_6H_4$ (OCH_3), Smp. 71°, $Sdp._{18}$ 180°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., daraus in prachtvollen Säulen kristallisierend; mit einer äth. Lsg. von Anilin *Acetylmilchsäureanilid*, $C_5H_7O_3-NHC_6H_5$, Smp. 121 bis 122°, aus sd. alkoholhaltigem W. in feinen, seidenglänzenden Nadeln kristallisierend; analog *Acetylmilchsäure-p-phenetidid*, $C_5H_7O_3-NH-C_6H_4-OC_2H_5$, Smp. 129°. Aus sd. W. in glänzenden Nadeln. *Acetylmilchsäurenitril*, CH_3-CH $(OCO-CH_3)CN$, $Sdp._8$ 73° (Bad 88°), $Sdp._{760}$ 172 bis 173°, bildet sich bei der Einw. von CH_3-COCl auf das mit Eis gekühlte Milchsäurenitril und wird durch Dest. unter geringem Druck leicht gereinigt. *S.*

Aktien-Gesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik Richard Mayer in Reval, Rußland. Verfahren zur Herstellung von Alkali- oder Erdalkaliantimonlactaten. [D. R.-P. Nr. 148069] [2]). — Behandelt man nach dem Verfahren des Patentes Nr. 136135 [3]) statt der Gemische von Lsgg. der sauren *Lactate* der Alkalien und Erdalkalien die einzelnen sauren Alkali- oder Erdalkalilactate in einem Schüttelapp. unter Luftzufuhr mit Antimon, so erhält man die *Alkali-* oder *Erdalkaliantimonlactate*. *Oett.*

H. Duval. Über die Salpetersäureester der Alkoholsäuren [4]). — *Glycerinsäuredinitrat* schmilzt unter Zers. bei 117° [5]). *Milchsäurenitrat* wird außer mittels des Zinksalzes auch erhalten durch Nitrieren 32%iger Milchsäure, die durch 20stünd. Erwärmen im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade von Anhydriden befreit ist. Konzentriertere Milchsäure gibt Gemische. *α-Oxybuttersäurenitrat*, CH_3-CH_2-CH $(ONO_2).CO_2H$, wird erhalten durch Behandlung von α-oxybuttersaurem Zink mit 2 Tln. rauchender HNO_3 und 6 Tln. konz. H_2SO_4. Aus der wäss. Lsg. oder dem Schmelzfluß gewinnt man sie leicht in farblosen Kristallen vom Smp. 45°, sll. in W., A., Ä., Bzl., weniger in P. Ä. *β-Oxybuttersäurenitrat*, $CH_3-CH(ONO_2)-CH_2-CO_2H$, hergestellt durch Eintragen von trockenem, etwas überschüssiges Na_2CO_3 enthaltendem β-oxybuttersaurem Natrium (6 g) in ein stark abgekühltes Gemisch von (10 g) rauchender HNO_3 und (50 g) konz. H_2SO_4, ist ein hellgelbes Öl, l. in

---

[1]) Ber. **36**, 466; JB. f. 1903, S. 833. — [2]) Patentbl. **25**, 204. — [3]) Vgl. daselbst **23**, 1714. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 241—243, 243—246. — [5]) Vgl. JB. f. 1903, S. 832—833, wo irrtümlich 17° als Zersetzungspunkt angegeben ist.

W., A., Ä., Bzl., unl. in P. Ä. *Oxyisobuttersäurenitrat*, $(CH_3)_2=C(ONO_2)-CO_2H$, wurde aus oxyisobuttersaurem Zink dargestellt, das durch Trocknen bei 111 bis 115° entwässert war. Farblose Kristalle vom Smp. 78°, l. in W., Bzl., Chlf., CCl_4, ll. in A. und Ä., wenig in P. Ä. und verdünnter H_2SO_4. Für die Elementaranalyse der salpetersauren Oxysäuren werden Vorsichtsmaßregeln beschrieben. S

E. E. Blaise und L. Marcilly. Über die αα-Dialkylhydracrylsäuren[1]). — Es sind nur wenige alkylierte Hydracrylsäuren bekannt. Die Vff. beschreiben eine allgemeine Methode zur Darst. αα-dialkylierter Hydracrylsäuren, die aus Reformatskys Methode abgeleitet ist. *Kondensation von Bromisobuttersäureester mit Trioxymethylen in Ggw. von Zink.* 14 g trockenes[2]) Trioxymethylen werden mit 120 g trockenem, reinem Bzl. möglichst fein abgerieben, 35 g feine, am besten schon einmal benutzte[3]) Zinkspäne und 40 g Bromisobuttersäureester zugefügt und am Rückflußkühler bis zum Eintreten einer lebhaften Rk. erhitzt; läßt sie nach, so fügt man allmählich noch 40 g Ester hinzu. Eine zu stürmische Rk. mäßigt man durch Kühlung, doch ist ein lebhafter Verlauf für die Ausbeute von Vorteil. Endlich erwärmt man noch 1/2 Std. im Wasserbade und gießt in das gleiche Vol. W., fügt allmählich 20%ige H_2SO_4 zu bis zur Lsg. des ausgeschiedenen Zinkoxyds, filtriert vom überschüssigen Trioxymethylen ab und trennt von der Benzollsg. Diese wird zweimal mit verd. H_2SO_4, dann mit verd. NH_3, wieder mit 20%iger H_2SO_4, endlich mit W. gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum fraktioniert. 1000 g Bromisobuttersäureester (in mehreren Portionen verarbeitet) gaben als Hauptprod. 391 g eines bei 84 bis 86° (16 mm) sd. Esters. Derselbe hat sich folgendermaßen gebildet: $(CH_3)_2=CBr-CO_2R + Zn = (CH_3)_2=C(ZnBr)CO_2R$. — $(CH_3)_2=C(ZnBr)-CO_2R + CH_2O = (CH_3)_2=C(-CH_2-O-ZnBr)-CO_2R$. — $2(CH_3)_2=C-(CH_2-O-Zn-Br)CO_2R + H_2O = 2(CH_3)_2=C(CH_2OH)-CO_2R + ZnBr_2 + Zn(OH)_2$. Er liefert bei der Verseifung mit alkoh. oder wäss. Kalilauge *αα-Dimethylhydracrylsäure* oder *Oxypivalinsäure*, $(CH_3)_2=C(CH_2OH)-COOH$[4]); in letzterem Falle entstehen zugleich kleine Mengen *Diisopropylketon* (charakterisiert durch das bei 150 bis 151° unter Zers. schmelzende *Semicarbazon des Diisopropylketons*, $C_8H_{17}N_3O$). Die Entstehung des Diisopropylketons ist auf die näher begründete intermediäre Bildung von *Isobutyrylisobuttersäureester* $(CH_3)_2CH-CO-C(CH_3)_2-CO_2C_2H_5$, zurückzuführen. — Die zweite Fraktion des Kondensationsprod. (19,5 g) ging bei 110 bis 116° (12 mm[5]) über; sie bestand aus *Tetramethylbernsteinsäureester*, gebildet durch Entziehung des Broms aus 2 Moll. Bromisobuttersäureester: $2(CH_3)_2=CBr-CO_2R + Zn = (CH_3)_2=C(CO_2R)-C(CO_2R)=(CH_3)_2$. — Die dritte Fraktion (50 g) ging bei 150 bis 160° (15 mm) über; sie bestand aus *Tetramethyl-β-oxyglutarsäureester*, $(CH_3)_2=C(COOH)-CH(OH)-C(COOH)=(CH_3)_2$, der durch den Smp. der durch Ver-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 110—119. — [2]) Trioxymethylen kann nur durch längeres Erhitzen auf 120 bis 130° trocken erhalten werden. — [3]) Hat man solche nicht, so erhitzt man einen kleinen Anteil des Zn mit dem gebromten Ester im Reagenzglase bis zur lebhaften Rk. und schüttet dann alles in den Versuchskolben. — [4]) Nähere Beschreibung derselben s. im folgenden Artikel. — [5]) An einer anderen Stelle steht 18 mm.

seifung erhaltenen Säure (169 bis 170°) und den Smp. ihres *Anhydrids* (89 bis 90°) charakterisiert wurde. Die Bildung dieses Esters bei obiger Kondensation ist theoretisch noch unaufgeklärt. Der verbleibende undestillierbare Rückstand betrug 40 g. *S.*

L. Marcilly. Über die Oxypivalinsäure [1]). — *Oxypivalinsäure*, nach der vorstehend besprochenen Methode dargestellt, kristallisiert aus einer Mischung von Ä. und P. Ä. in durchsichtigen Nadeln vom Smp. 124°, ll. in W., A., Bzl., weniger in Ä., unl. in P. Ä. Die Lsg. in wasserfreiem Ä. hinterläßt beim Verdunsten in dünner Schicht eine sehr charakteristische Kristallisation. Durch CrO_3 wird die Säure zu Dimethylmalonsäure (Smp. 192 bis 193°) oxydiert, entsprechend ihrer Formel $(CH_3)_2{=}C(CH_2OH)COOH$. Elektrische Konstante $K = 0{,}001\,39$. Danach ist die Oxypivalinsäure eine stärkere Säure als Pivalinsäure, aber schwächer als Essigsäure. *Kaliumsalz*, $C_5H_9O_3K$, kristallisiert gut nur aus absolutem A., in dem es in der Wärme ll., in der Kälte wl. ist. Das *Natriumsalz* kristallisiert weniger leicht. *Ammoniumsalz*, $C_5H_9O_3NH_4$, fällt beim Einleiten von NH_3 in eine äth. Lsg. der Säure aus und kristallisiert aus w. A. beim Erkalten in schönen Blättchen. Schmilzt bei 124°, ebenso im Gemisch mit freier Säure. *Calciumsalz*, $2\,(C_5H_9O_3)_2Ca + 3\,H_2O$, aus sd. W. in sehr feinen Nadeln, sehr wl. in A. *Äthylester*, $C_5H_9O_3C_2H_5$, ziemlich wenig bewegliche Fl. von angenehmem Geruch und $Sdp._{16}$ 84 bis 86°, $Sdp._{40}$ 103°, $Sdp._{750}$ 188°, $D._4^{20} = 0{,}9985$. *Methylester*, $C_5H_9O_3 . CH_3$, $Sdp._{740}$ 177 bis 178°, $D._4^{20} = 1{,}0365$. Die Versuche zur Gewinnung von *Amiden* mit NH_3, Anilin und p-Toluidin waren resultatlos, dagegen geben die Amine der Fettreihe mit größter Leichtigkeit Amide. *Oxypivalinsaures Benzylamin*, $C_{12}H_{19}NO_3$, scheidet sich bei allmählichem Zusatz von Benzylamin zu einer äth. Lsg. von Oxypivalinsäure aus und kristallisiert aus A.-Ä. in sehr feinen Nadeln vom Smp. 108 bis 109°. Durch 3 stünd. Erhitzen auf 210 bis 220° wird es in das *Benzylamid*, $C_{12}H_{17}NO_2$, verwandelt, das aus Ä. + P. Ä. in schönen Blättchen vom Smp. 64° kristallisiert. Das *Phenylhydrazid*, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, wird durch 3 stünd. Erhitzen von Oxypivalinsäure mit Phenylhydrazin auf 120°, Eingießen des Prod. in Ä. und Umkristallisieren des ungelöst Gebliebenen aus Essigester in schönen Blättchen mit gelblichem Reflex vom Smp. 173° erhalten. *Acetoxypivalinsäureäthylester*, $(CH_3)_2{=}C(CH_2{-}O{-}COCH_3) . CO_2C_2H_5$, aus dem obigen Ester durch Acetylchlorid erhalten, siedet bei 94° (16 mm), 202° (750 mm). $D._4^{20} = 1{,}0100$. *Acetoxypivalinsäuremethylester*, $C_8H_{14}O_4$, analog dargestellt, sd. bei 191 bis 192° (737 mm), $D._4^{20} = 1{,}0338$. *Acetoxypivalinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, aus Oxypivalinsäure durch Acetylchlorid. Aus P. Ä. in schönen Kristallen vom Smp. 56°, ll. in A. und anderen Solventien. *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_4)_2Ca$, scheidet sich aus einer mit $CaCO_3$ erwärmten alkoh. Lsg. der Säure beim Erkalten in kleinen Kristallen aus, ll. in W. — *Äthoxypivalinsäureester* wird im rohen Zustande erhalten, indem man eine äth. Lsg von Oxypivalinsäureester 8 Std. lang mit Natrium unter Rückfluß kocht, dann ebenso lange nach Zusatz von Jodäthyl. Man gießt dann in verd. H_2SO_4 und fraktioniert die gewaschene und

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 119—130.

getrocknete äth. Lsg. Bei 63 bis 65° (13 mm) dest. ein Gemisch von Äthoxypivalinsäureester und unverändertem Oxypivalinsäureester, bei 145 bis 150° (13 mm) Oxypivalyloxypivalinsäureester (s. w. unten). Bei der Verseifung der ersten Fraktion mit alkoh. Kali wird ein Säuregemisch erhalten, aus dem *Äthoxypivalinsäure*, $(CH_3)_2{=}C(CH_2{-}OC_2H_5)CO_2H$, auskristallisiert, während Oxypivalinsäure in der Mutterlauge bleibt. Die Äthoxysäure sd. unzers. bei 123° (22 mm) und ist in W. unl. Ihr *Kaliumsalz*[1]), $C_7H_{13}O_3K$, wurde in alkoh. Lsg. dargestellt. Es wird aus einer Mischung von Methylalkohol und Aceton in kleinen hygroskopischen Kristallen erhalten, die gegen 255° schmelzen und sich in den meisten Lösungsmitteln leicht lösen. Der reine, aus der Säure dargestellte *Äthoxypivalinsäureester*, $C_9H_{18}O_3$, sd. bei 75° (22 mm). *Oxypivalyloxypivalinsäureester*, $(CH_3)_2{=}C(CH_2OH){-}CO{-}OCH_2{-}C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, sd., durch Fraktionieren gereinigt, bei 154° (27 mm) und gibt bei der Verseifung nur Oxypivalinsäure. Durch Einw. einer konz. äth. Lsg. von Oxypivalinsäureester auf eine gleiche Lsg. von Phenylisocyanat wird das *Phenylurethan der Oxypivalinsäure*, $(CH_3)_2{=}C(CO_2H)CH_2{-}O{-}CO{-}NHC_6H_5$, erhalten. Man trennt es durch Lösen in Na_2CO_3-Lsg. vom Diphenylharnstoff und unverbrauchtem Isocyanat; das durch Ansäuern abgeschiedene Urethan wird entweder aus Ä. + P.Ä. oder aus sd. W. kristallisiert. Es schm. bei 126° und ist in den meisten Solventien löslich. Sein *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{14}NO_4K$, wird aus A.-Ä. in kleinen, ll. Kristallen vom Smp. 129 bis 130° erhalten. S.

E. E. Blaise und L. Marcilly. Einwirkung der Entwässerungsmittel auf Oxypivalinsäure[2]). — Die α-dialkylierten β-Oxysäuren können nicht durch Wasserverlust eine ungesättigte Säure bilden (wie Hydracrylsäure Acrylsäure). *Oxypivalinsäure* wird durch längeres Erhitzen für sich auf 200°, sowie durch Erwärmen mit 60%iger H_2SO_4 im Wasserbade oder durch Erhitzen mit konz. HBr im Rohr bei 100° der Hauptsache nach in eine amorphe, in allen Solventien, außer Eisessig, Ameisensäure und Phenol unlösliche Substanz verwandelt, die bei 158° erweicht, bei 165° schm. und nach ihrer Zus. und ihrem Mol.-Gew. (in Phenollsg. kryoskopisch bestimmt) aus 6 Moll. der Säure durch Abspaltung von $5H_2O$ entstanden zu denken ist. Hiermit stimmt auch der Gewichtsverlust bei 200° gut überein, sowie, daß das Prod. $CH_2(OH){-}C(CH_3)_2{-}COO{-}[CH_2{-}C(CH_3)_2{-}COO]_4{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}COOH$ noch saure Eigenschaften besitzt. Es gibt mit $KHCO_3$ ein in W. unlösliches Kaliumsalz. Die Vff. nennen ein derartiges Derivat „Hemipolylactid". Aus Eisessig oder Ameisensäure kristallisiert die Verb. in sehr feinen, mikroskopischen Nadeln. Nach der ersten Methode (Erhitzen auf 200°) entstehen daneben noch kleine Mengen in Ä. löslicher Stoffe, nach der letzten kleine Mengen von Brompivalinsäure. Erhitzt man Oxypivalinsäure weiter auf 220 bis 270°, so zerfällt das anfangs gebildete Hemipolylactid weiter in W. und kleine Mengen Formaldehyd, Ameisensäure und Isobuttersäure, hauptsächlich aber ein Gasgemisch von CO, CO_2 und Isobutylen. Die Entstehung dieser Prodd. mit Aus-

---

[1]) Im Original steht irrtümlich Ethoxypivalate de sodium. Darstellung und Analyse weisen auf das Kaliumsalz hin. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 308—317.

nahme des CO, dessen Bildung keiner regulären Zers. zu entsprechen scheint, wird aus der Formel des Hemipolylactids erklärt. *S.*

E. E. Blaise und L. Marcilly. Über die αα-Methyläthylhydracrylsäure [1]). — Diese Säure wurde nach der S. 938 besprochenen allgemeinen Methode dargestellt. Die nach dem Verfahren von Conrad und Bischoff [2]) dargestellte Methyläthylmalonsäure gab bei der trockenen Dest., abweichend von den Angaben der Genannten, eine sehr unreine Methyläthylessigsäure. Durch Fraktionieren derselben wurden (ausgehend von 1000 g Malonester) etwa 70 g Isobuttersäure, 356 g Methyläthylessigsäure und etwa 50 g Diäthylmalonsäure erhalten. Zur Bromierung der Methyläthylessigsäure erwies sich das Verfahren von Hell, Volhard und Zelinsky [3]) als unpraktisch, weil es einen enormen Überschuß an Brom erfordert. Die Vff. verfuhren folgendermaßen. In die am Rückflußkühler auf 60° erwärmte Methyläthylessigsäure wird 1 Mol. PCl_3 langsam eingetropft und nach Beendigung der Rk. in derselben Weise bei etwas höherer Temperatur 1 Mol. Brom mit geringem Überschuß (etwa 23 Proz.), bis keine freiwillige Entfärbung mehr eintritt. Das Rk.-Prod. wird langsam in überschüssigen absoluten A. gegossen, dann das Ganze in Eis. Der abgeschiedene *α-Brommethyläthylessigester*, $C(CH_3)(C_2H_5)Br-COOC_2H_5$, wird durch successives Waschen mit W., $KHCO_3$ und schwacher $Na_2S_2O_3$-Lsg. gereinigt. Er riecht angenehm und sd. bei 75° (18 mm [4]). Die Ausbeute an rohem Ester betrug 89 bis 90 Proz. Derselbe enthielt etwa 10 Proz. Äthylbromid. Die Überführung in *αα-Methyläthylhydracrylsäureester*, $C(CH_3)(C_2H_5)(CH_2OH)-CO_2C_2H_5$, geschah in der früher beschriebenen Weise, die Ausbeute an rohem Ester betrug 60 Proz. der berechneten. $Sdp._{36}$ 115°. Die durch Verseifung desselben mit wäss. KOH gewonnene *Methyläthylhydracrylsäure* kristallisiert sehr langsam. Aus Ä. + P. Ä. umkristallisiert, schmilzt sie bei 56°. Sie ist geruchlos, schmeckt wie Citronensäure, ll. in W., A. und auch in Ä. löslicher als Oxypivalinsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lsg. liefert sie neben geringen Mengen des stark riechenden Methyläthylacetaldehyds *Methyläthylmalonsäure* (Smp. 122°). Das *Kaliumsalz* der *Methyläthylhydracrylsäure*, $C_6H_{11}O_3K$, kristallisiert aus A. viel besser als die freie Säure. Es schm. gegen 262° und ist ll. in W. Der reine aus der Säure dargestellte *Äthylester* sd. bei 108° (25 mm). Durch Behandlung mit Acetylchlorid wird er in *β-Acetoxy-αα-methyläthylhydracrylsäureester*, $C(CH_3)(C_2H_5)(CH_2O-CO-CH_3)COOC_2H_5$, übergeführt. $Sdp._{20}$ 113°. Das *Phenylurethan* der *Methyläthylhydracrylsäure*, $C_{13}H_{17}NO_4$, analog dem der Oxypivalinsäure dargestellt, kristallisiert aus sd. W. in feinen Nadeln vom Smp. 114 bis 115°. Der Versuch zur Spaltung der Säure in ihre optischen Komponenten war erfolglos. Die verschiedenen Fraktionen des *Chininsalzes* besaßen dasselbe Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{16} = -124,2°$ (in absolutem A.); ebenso die verschiedenen Fraktionen des *Cinchoninsalzes*: $[\alpha]_D^{16} = +130,55°$. *S.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 317—325. — [2]) Ann. Chem. **204**, 148; JB. f. 1880, S. 782. — [3]) Ber. **14**, 891; Ann. Chem. **242**, 161; JB. f. 1881, S. 657; f. 1887, S. 1561 ff. — [4]) Der entsprechende Methylester ist von Auwers und Fritzweiler (Ann. Chem. **298**, 168) beschrieben.

David Trevor Jones und George Tattersall. Neue Synthese des Isocaprolactons und verschiedener Derivate desselben[1]). — Das Einwirkungsprod. von CH_3MgJ auf *Lävulinsäureäthylester*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, liefert bei der Zers. mit W. *γ-Oxyisocapronsäureäthylester*, $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, letzterer nach der Hydrolyse mit alkoh. KOH und Zers. des K-Salzes durch HCl *γ-Isocaprolacton*, $C(CH_3)_2.O.CO.CH_2.CH_2$, Sdp. 205 bis 207°. Die Bromierung des Lactons mit HBr gelingt nicht, wohl aber liefert es mit PBr_5 und absolutem A. *γ-Bromisocapronsäureäthylester*, $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, als ein, auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl. Letzteres geht beim Erhitzen mit Dimethylanilin auf 150 bis 160° über in *γ-Methylallylessigsäureäthylester*, $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, wohlriechendes Öl vom $Sdp._{57}$ 98 bis 100°, $Sdp._{20}$ 85°. Die freie, bis jetzt nicht bekannte *γ-Methylallylessigsäure* ist ein sehr leicht zers. Öl, das im Dunkeln getrocknete *Ag-Salz* wurde analysiert. *Fa.*

Henry Rondel Le Sueur. Einwirkung der Hitze auf α-Oxycarbonsäuren. I. α-Oxystearinsäure[2]). — *α-Bromstearinsäure*, Smp. 60 bis 61°, wurde durch wäss. KOH in *α-Oxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_3$, übergeführt. Platte Nadeln, Smp. 91 bis 92°[3]). *Äthylester*, lange Nadeln, Smp. 62 bis 63°. *Amid*, glänzende, weiße Platten, Smp. 148 bis 149°. Beim Erhitzen der α-Oxystearinsäure auf 270 bis 280° entweicht CO, und es entsteht als Hauptprod. (Ausbeute 52 Proz.) *Margarinaldehyd*, $C_{17}H_{34}O$, Nadeln (aus P.Ä.), Smp. 35 bis 36°, $Sdp._{26}$ 203 bis 204°. Aus A. kristallisiert er mit 1 Mol. Kristall-A. in nadelförmigen Kristallen vom Smp. 52°. An der Luft polymerisiert er sich langsam unter Erhöhung des Smp. *Semicarbazon*, $C_{18}H_{37}ON_3$, Nadeln, Smp. 107 bis 108°. *Oxim*, $C_{17}H_{35}ON$, Plättchen, Smp. 89,5°. In äth. Lsg. mit HCN behandelt, liefert der Aldehyd *α-Oxyheptadecylcyanid*, $C_{16}H_{33}.CHOH.CN$, aus P.Ä. Plättchen, Smp. 61,5 bis 62,5°, letzteres regeneriert bei der Hydrolyse mit HCl α-Oxystearinsäure. Die $NaHSO_3$-Verb. des Aldehyds gibt beim Erwärmen mit Na_2CO_3-Lsg. ein *Polymeres* des Margarinaldehyds, $(C_{17}H_{34}O)_3$, aus P.Ä. Nadeln vom Smp. 77 bis 78°, welches beim Erhitzen auf 245 bis 250° wieder in den ursprünglichen Aldehyd übergeht. Außer letzterem liefert die α-Oxystearinsäure beim Erhitzen in geringerer Menge *α-Oxystearinsäurelactid*, $CH_3.(CH_2)_{15}.CH.O.CO.CH(OCO).(CH_2)_{15}.CH_3$, Nädelchen, Smp. 88,5 bis 90,5°, fast unl. in kaltem A., Ä., P.Ä. Gibt mit alkoh. KOH α-Oxystearinsäure, beim Erhitzen auf 270 bis 280° zerfällt es teilweise in CO und Margarinaldehyd. Letzterer geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ über in *Margarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_2$, aus P.Ä. längliche Platten vom Smp. 60 bis 61°. *Ag-Salz*, weißer, käsiger Niederschlag. *Äthylester*, Plättchen, Smp. 28°. *Methylester*, Plättchen, Smp. 29°. *Margarinsäureamid*, längliche Platten, Smp. 106°, unlöslich in kaltem Ä. und P.Ä. *α-Monobrommargarinsäure*, $C_{17}H_{33}O_2Br$, aus verd. Essigsäure große, glänzende

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1691—1694. — [2]) Daselbst, S. 827—838; Chem. News 89, 81, 294. — [3]) Hell und Sadomsky, Ber. 24, 2391; JB. f. 1891, S. 1808, geben 84 bis 85° an.

Platten, Smp. 52,5°. Gibt mit wäss. KOH *α-Oxymargarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_3$, Platten, Smp. 89°, fast unl. in kaltem A., P.Ä., Bzl. Ob die obige Margarinsäure mit derjenigen von Krafft[1]) identisch ist, ist noch nicht ganz sicher. *Fa.*

Aldehyd- und Ketonsäuren.

Heinrich Debus. Beiträge zur Geschichte der Glyoxylsäure[2]). — Die (vom Vf. 1856 entdeckte) *Glyoxylsäure* hat nicht die Formel $CH(OH)_2.COOH$, sondern $CHO.COOH + H_2O$, ihr *Ammoniumsalz*, das einzige, das ohne W. kristallisiert, nicht die Formel $CH(OH)(NH_2).COOH$, sondern $CHO.COONH_4$. Die freie Säure hinterbleibt beim Verdunsten der wäss. Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 in Form eines Sirups, welcher zuweilen beim Stehen zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen schm. sie und kocht wie W., dabei tritt aber Zersetzung in *Glycolsäure* und Oxalsäure ein gemäß der Gleichung: $2(C_2H_2O_3.H_2O) = C_2H_4O_3 + C_2H_2O_4.H_2O$. Bei stärkerem Erhitzen entweicht CO_2 und hinterbleibt ein dunkelbrauner, zäher Rückstand. Das *neutrale Calciumsalz* existiert in einer unbeständigen, gelatinösen und in einer beständigen, kristallinischen Form: $Ca(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$. Das Kristallwasser entweicht bei 120° nicht. *Basisches Calciumsalz*, $Ca(OH).C_2HO_3.H_2O$ (?), entsteht beim Fällen der wäss. Lsg. des neutralen Salzes mit Kalkwasser. Es zers. sich schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, in oxalsaures und basisch glycolsaures Ca: $2Ca(OH).C_2HO_3 = CaC_2O_4 + Ca(OH).C_2H_3O_3$. *Basisch glyoxylsaures Zink*, $Zn(OH).C_2HO_3 + H_2O$, weißer kristallinischer Niederschlag, l. in NH_3 und Essigsäure. *Basisches Mn-Salz*, $Mn(OH).C_2HO_3 + H_2O$, fleischfarbene Körner. *Basisches Cu-Salz*, $Cu(OH).C_2H_3O + H_2O$, hellblaues Pulver. *Basisches Pb-Salz*, $Pb(OH).C_2HO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, weißer, flockiger, allmählich kristallinisch werdender, leicht zersetzlicher Niederschlag. — *Glycolsaures Ca* kristallisiert nicht mit 4, sondern mit $4\frac{1}{2}$ Moll. W., seine Formel ist $2[Ca(C_2H_3O_2)_2] + 9H_2O$. Über H_2SO_4 gibt es $\frac{1}{3}$ des W. ab und wird zu $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, bei 120° verliert es den Rest des W. *Fa.*

Julius Tafel und Gustav Friedrichs. Elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern in schwefelsaurer Lösung[3]). — Oxalsäure geht im Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle bei Ggw. von H_2SO_4 glatt in *Glyoxylsäure* über. Andere Dicarbonsäuren (Malon-, Bernstein-, Weinsäure) werden nicht red., Brenztraubensäure nur zu Milchsäure. Dagegen kann man eine Reihe von Carbonsäureestern in verd. alkoh.-schwefelsaurer Lsg. elektrolytisch red. Die Ester der Essigsäure, Cyanessig- und Phenylessigsäure werden nicht red., die der Ameisen-, Bernstein- und Weinsäure nur sehr langsam, dagegen die der Oxal-, Malon-, Acetessig- und Oxalessigsäure, Benzoësäure und Phtalsäure sehr kräftig. Hierbei verbraucht 1 Mol. Acetessigester 6 At. H, Benzoylessigester und Oxalessigester nur 2 At.

---

[1]) Ber. 12, 1672; JB. f. 1879, S. 673. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 1382—1403. — [3]) Ber. 37, 3187—3191.

Wasserstoff, woraus hervorgeht, daß die Ketongruppe wesentlich leichter angegriffen wird als die Carboxäthylgruppe. Der Benzolkern erzeugt Reduzierbarkeit nur, wenn er direkt mit der Carboxäthylgruppe verbunden ist. Die Cyangruppe scheint keinen Einfluß auf die Reduzierbarkeit des Carboxäthyls auszuüben. Die Doppelbindung in Zimtsäure- und Maleïnsäureester wird leichter red. als Carboxäthyl, denn es entstehen in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. Hydrozimtsäure- bzw. Bernsteinsäureester. In den meisten Versuchen wurden die Reduktionsprodd. nicht isoliert, sondern nur der Wasserstoffverbrauch festgestellt. *Reduktion der Oxalsäure.* Balbiano und Alessi[1]), sowie Avery und Dales[2]) haben bei der Elektrolyse der Oxalsäure nur Glycolsäure erhalten. Bei Anwendung einer Hg-Kathode in dem von Tafel und Schmitz[3]) beschriebenen Apparat gewinnt man leicht Glyoxylsäure. Dieselbe ist inzwischen auf diesem Wege technisch dargestellt worden[4]). Oxalester verbraucht in wäss. Lsg. 4, in alkoh. 2 At. Wasserstoff. Die *Reduktion der Benzoësäureester* in Mischung mit verd. H_2SO_4 und A. führt zu den entsprechenden *Benzyläthern*, C_6H_5–CH_2–OCH_3, bzw. C_6H_5–CH_2–OC_2H_5. Sie verbraucht 4 At. H, ebenso wie der *Phtalsäureester*, der ein Red.-Prod. von Aldehydeigenschaften gibt. S.

Hans Meyer. Zur Kenntnis der Glyoxylsäure[5]). — Glyoxylsäure wird von der Firma Kinzlberger u. Co. in Prag seit etwa $1^1/_2$ Jahren durch elektrolytische Red. von Oxalsäure dargestellt, ebenso auch ihr Methylester in $6^0/_0$ig. wäss. Lsg. Aus solcher Lsg. erhielt Vf., wie er mit Rücksicht auf die vorangehende Abhandlung vorläufig mitteilt, durch Ausschütteln mit Methylformiat (weit weniger gut mit Chlf. oder Ä.) und Verdunsten bei 30° den festen *Glyoxylsäuremethylester* in farblosen, bei 53° schm. Blättchen von eigentümlichem Geruch, schon bei gewöhnlicher Temperatur äußerst flüchtig, äußerst ll. in den üblichen Lösungsmitteln. Er gibt mit Methylphenylhydrazin ein Hydrazon, das aus Methylalkohol in farblosen, silberglänzenden Blättchen vom Smp. 158 bis 160° kristallisiert, ll. in A., unl. in W., mit p-Nitrophenylhydrazin ein Hydrazon, das aus Pyridin oder Aceton in gelben Nädelchen kristallisiert, die bei 170 bis 180° verkohlen und sich in Kalilauge mit intensiv blauroter Farbe lösen[6]). S.

E. E. Blaise und L. Marcilly. Über die β-Aldehydoester[7]). — β-Aldehydoester sind noch nicht bekannt, denn der Formylessigester, der bei der Einw. von Natrium auf eine Mischung von Ameisen- und Essigsäureester entsteht, ist, wie Claisen nachgewiesen hat, in Wirklichkeit Oxymethylenessigester, $CH(OH)$=CH–$CO_2C_2H_5$. Oxymethylenester können sich nur bilden, wenn das α-C-Atom wenigstens 1 At. H bindet. Es durfte daher erwartet werden, durch vorsichtige Oxydation von α-dialkylierten Estern zu Aldehydestern zu gelangen. Die Oxydation von Oxypivalinsäureester, $(CH_3)_2$=$C(CH_2OH)$–$CO_2C_2H_5$, mit Chromsäuremischung gab nur Spuren eines Prod. von aldehydischem Charakter, und auch die Oxydation mit CrO_3 in Eisessig gab nur sehr

---

[1]) Gazz. chim. ital. 1882, S. 190; JB. f. 1882, S. 794. — [2]) Ber. 32, 2237; JB. f. 1899, S. 670. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 282. — [4]) Vgl. den folgenden Artikel. — [5]) Ber. 37, 3591—3592. — [6]) Rk. von Bamberger u. Djierdjian, Ber. 33, 536. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 31, 160—170.

kleine **Mengen** des gesuchten *Formylisobuttersäureesters*, $CHO-C(CH_3)_2-CO_2C_2H_5$ (identifiziert durch das Semicarbazon vom Smp. 161 bis 162°) neben viel Oxypivalinsäureester und einem Ester vom $Sdp._{18}$ 156 bis 157°, der sich durch die Verseifungsprodd. — Dimethylmalonsäure und Oxypivalinsäure — als ein *Dimethylmalonsäureäthyl-Oxypivalinsäureester*, $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2-CH_2-C(CH_3)_2-CO_2C_2H_5\end{matrix}$, kennzeichnete. — Bei einer anderen Darst. mittels CrO_3 in Eisessig wurde durch Schütteln der niedrigst siedenden Fraktion des Prod. mit $NaHSO_3$ und weitere entsprechende Behandlung der entstandenen Lsg. der *Formylisobuttersäureester* in reinem Zustande erhalten als eine Fl. von deutlichem Aldehydgeruch vom $Sdp._{20}$ 65 bis 66°, $Sdp._{746}$ 163 bis 164°, $D._4^{20} = 0{,}9834$. Er färbt das Schiffsche Reagens, red. ammoniakalische Silberlösung, ist ohne Wirkung auf $FeCl_3$ und gibt mit Phenylhydrazin das *Dimethyl-4, 4-phenyl-1-pyrazolon-5*, $(CH_3)_2\overline{C-CH=N-N(C_6H_5)-C}O$. Dieses kristallisiert aus P. Ä. in prächtigen Nadeln vom Smp. 51°, ll. in Ä. usw. Bei dem Versuch, die Formylisobuttersäureester durch Kochen mit 10%iger H_2SO_4 zu verseifen, trat Spaltung in Isobutyraldehyd, A. und CO_2 ein. Der *Isobutyraldehyd* wurde durch ein *Semicarbazon*, $C_5H_{10}N_3O$, nachgewiesen, welches (auch aus anderem Isobutyraldehyd dargestellt) aus sd. W. in sehr großen, äußerst dünnen Blättern vom Smp. 126 bis 127° kristallisiert. Konz. Barytwasser wirkt auf Formylisobuttersäureester schon in der Kälte ebenso, daneben findet auch die Säurespaltung in Isobuttersäureester (bzw. Isobuttersäure) und Ameisensäure statt: $(CH_3)_2=C(CHO)CO_2C_2H_5 + H_2O = (CH_3)_2=CH-COOC_2H_5 + H_2CO_2$. Die Säurespaltung erfolgt hier also wahrscheinlich wegen der größeren Stärke der Ameisensäure und dadurch vergrößerter Bildungstendenz in alkalischer Lsg. viel leichter als bei den β-Ketonsäureestern, ist ihr aber analog. *S.*

Emil Fromm. Über das Schicksal cyklischer Terpene und Campher im tierischen Organismus. [5. Mitteilung.] Über das Verhalten des Sabinols im Tierkörper[1]). — Fromm und Paul Clemens[2]) haben aus dem Harn mit Sabinol vergifteter Kaninchen eine *gepaarte Glycuronsäure* isoliert, durch deren Spaltung eine von der gewöhnlichen Glycuronsäure anscheinend verschiedene Glycuronsäure gewonnen wurde. Besonders wich der Smp. ihres Semicarbazons — 205° — stark von dem von Giemsa[3]) angegebenen — 188° — ab. Neues, durch Verfütterung von 300 g Sabinol dargestelltes Material ergab zwar ein Glycuronsäurelacton, das in seiner spez. Drehung $[\alpha]_D = +16{,}88°$ nicht unwesentlich von der von Thierfelder[4]) angegebenen Drehung $[\alpha]_D = +19{,}25°$ und der von Mann und Tollen[5]) $[\alpha]_D = +17{,}99°$ abwich und dessen Semicarbazon wiederum bei 205° schmolz; da aber ein von Giemsa erhaltenes Präparat des letzteren ebenfalls bei 202 bis 206° schmolz, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, so ist die Glycuronsäure aus Sabinolglycuronsäure als identisch mit der gewöhnlichen anzusehen. *S.*

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 243—245. — [2]) Daselbst **40**, 251; JB. f. 1903, S. 1937. — [3]) Ber. **33**, 2996. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **11**, 338; JB. f. 1887, S. 1774. — [5]) Ann. Chem. **290**, 156; JB. f. 1896, S. 696.

G. Giemsa. Über den Schmelzpunkt des Glycuronsäuresemicarbazons[1]). — Vf. bestreitet die Richtigkeit des von Fromm angegebenen Smp. des *Glycuronsäuresemicarbazons.* Es fängt bei 160° an, sich zu verfärben, wird bei 180° schwarzbraun und schm. bei sehr langsamer Steigerung der Temperatur prompt bei 188 bis 189°. Der von Fromm angegebene Smp. könne nur bei zweckwidrig raschem Erhitzen gefunden werden. *S.*

E. C. van Leersum. Die Verwendbarkeit der Orcinprobe von Bial zum Nachweis der Glycuronsäure[2]). — Die Probe von Bial besteht im Erhitzen der zu prüfenden Lsg., z. B. Harn, mit einer Lsg. von Orcin und ein wenig $FeCl_3$ in rauchender HCl. Die blaugrüne Färbung läßt auch schwer spaltbare Verbb. der *Glycuronsäure* leicht auffinden. Noch empfindlicher wird die Rk., wenn man nach Obermeyer 4 g festes Eisenchlorid auf 1 l rauchende HCl anwendet; falls die gelbe Farbe dieser Lösung stört, nimmt man den blaugrünen Farbstoff in Amylalkohol auf. Aber auch *Glycose* gibt, mit dieser Lsg. und Orcin erhitzt, genau dieselbe Rk., und zwar schon bei einem Gehalt der Lsg. von 0,01 Proz. Auch das Absorptionsspektrum (ein Streifen zwischen Rot und Orange) ist genau dasselbe. Destilliert man Glycose mit Obermeyerschem Reagens, so geht Furfurol über. Furfurol gibt mit Bialschem Reagens ebenfalls dieselbe Rk. wie Glycose und Glycuronsäure, und zwar auch ohne Zusatz von $FeCl_3$, also bei der gewöhnlichen Orcinprobe[3]). Das Furfurol wurde durch Darst. seines p-Nitrophenylhydrazons identifiziert. Die Bialsche Rk. ist daher nur unter bestimmten Umständen zum Nachweis der Glycuronsäure brauchbar. *S.*

L. Bouveault und René Locquin. Einwirkung der salpetrigen Säure auf die α-substituierten β-Ketonsäureester. [I.][4]). — V. Meyer und Züblin[5]) fanden, daß die Einw. der salpetrigen Säure auf α-substituierte Acetessigester nach zwei Richtungen verläuft, welche durch die Gleichungen ausgedrückt werden: 1. $CH_3-CO-CHR-CO_2C_2H_5 + NO_2H = CH_3.CO-C(NOH)R + CO_2 + C_2H_6O$; 2. $CH_3-CO-CHR-CO_2C_2H_5 + NO_2H = CH_3-CO_2H + C(NOH)R-CO_2C_2H_5$. Die von V. Meyer und Züblin für die Lenkung der Rk. in der einen oder anderen Richtung aufgestellten Regeln geben jedoch schlechte Ausbeuten und bisweilen vollkommenen Mißerfolg. Wleugel[6]), Treadwell und Westenberger[7]) zeigten, daß diese Regeln um so weniger anwendbar werden, je höher das Mol.-Gew. des substituierenden Radikals steigt. Cérésole[8]) fand, daß die Rk. nach 1. verläuft, wenn man den Ketonsäureester in Alkali löst, sogleich $NaNO_2$ zufügt und sofort ansäuert, nach 2. dagegen, wenn man die alkalische Lsg. vor dem Ansäuern 24 Stdn. stehen läßt. Seine Methode versagt jedoch ebenfalls für höhere Radikale R, und auch die späteren Untersuchungen der Rk. durch Fürth, Pechmann, Otte, Dahl, Thal, Behr-Bregówski, Ponzio und Praudi[9]) haben ihre Kenntnis nicht vertieft. Die Vff.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 548. — [2]) Beitr. chem. Phys. u. Path. **5**, 510—512. — [3]) Vgl. dagegen Neuberg, Zeitschr. pyhsiol. Chem. **31**, 571 (1901). — [4]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1049—1053. — [5]) Ber. **11**, 320 u. 692; JB. f. 1878, S. 426. — [6]) Ber. **15**, 1057; JB. f. 1882, S. 833. — [7]) Ber. **15**, 2786; **16**, 2991; JB. f. 1882, S. 759; JB. f. 1883, S. 978. — [8]) Ber. **15**, 1326 u. 1871; JB. f. 1882, S. 758 u. 860. — [9]) Bezüglich der Literatur s. das Original.

stellten sich die Aufgabe, allgemein die Bildung von α-Isonitrosoestern und Monoximen der α-Diketone aus Ketonsäureestern R–CO–CHR'–$CO_2C_2O_5$ durchzuführen. Zunächst wird die erste Rk. erörtert. Die Anwendung einer alkalischen Lsg. des Ketonsäureesters (nach V. Meyer, Züblin und Cérésole) erscheint zwecklos, weil die später zugesetzte Säure zunächst das Alkali neutralisiert, ehe sie auf das NO_2Na wirkt; ebenso die Anwendung einer alkoh. Lsg., weil dann die salpetrige Säure größtenteils zur Bildung von Äthylnitrit dient. Sie operieren deshalb in saurer Lsg., und zwar (nach verschiedenen orientierenden Versuchen) mit einer Lsg. in konz. H_2SO_4, zu welcher die salpetrige Säure in Form von Nitrosylschwefelsäure gebracht wird. Man gießt das durch die Rk. $R{-}CO{-}CHR'{-}CO_2C_2H_5 + SO_2(OH)ONO = R{-}CO_2H + R'{-}C(NOH)CO_2C_2H_5 + SO_4H_2{-}H_2O$ gebildete Prod. in W. oder Eis und trennt im äth. Auszuge die Säure $R{-}CO_2H$ von dem Oximidoester mit 20%iger Sodalsg. *S.*

L. Bouveault und René Locquin. Einwirkung von Derivaten der salpetrigen Säure auf α-substituierte β-Ketonsäureester. Bereitung der α-Oximidosäuren und -ester. [II][1]). — Genauere Beschreibung des im vorigen Artikel besprochenen Verfahrens. A. *Bei Anwendung von Nitrosylsulfat in konz. schwefelsaurer Lsg.* Der Ketonsäureester muß in der konz. H_2SO_4 (2 Tle.) unterhalb 0° gelöst werden, anderenfalls wird um so mehr freie Oximidosäure erhalten, je höher die Temperatur steigt, so daß die Ausbeute an Oximidoester + Oximidosäure rund 90 Proz. der berechneten beträgt. Die Bleikammerkristalle wendet man in kleinem Überschuß an (etwa $^1/_{10}$ mehr als berechnet) und löst sie in $1^1/_2$ bis 2 Tln. H_2SO_4. Das Eintragen dieser Lsg. in die des Ketonsäureesters muß langsam (etwa in 1 Stde. für 1 g-Mol.) und bei 0° geschehen. Die weitere Behandlung siehe oben. B. Statt der konz. H_2SO_4 läßt sich in Fällen, wo diese schädlich ist, zur Lsg. des Ketonsäureesters auch wasserfreie *Essigsäure* oder *Ameisensäure* verwenden. Das Nitrosylsulfat wird dann in fester Form benutzt. Aus dem äth. Auszuge des Prod. können diese Säuren nur durch wiederholtes Schütteln mit Sodalsg. oder besser 30%iger Kaliumcarbonatlsg. entfernt werden. C. Die Anwendung von *Nitrosylchlorid* an Stelle von Nitrosylsulfat führt zu variabeln und verwickelten Resultaten[2]). D. Endlich kann die Nitrosierung auch nach dem Verfahren von Wallach[3]) mittels eines *Salpetrigsäureesters und Natriumäthylat* (1 Mol.) ausgeführt werden. Die Anwendung von Amylnitrit zur Nitrosierung eines Ketonsäuremethyl- oder -äthylesters hat den Nachteil, daß ein Teil des Methyls bzw. Äthyls im Prod. durch Amyl ersetzt wird; man verwendet daher besser einen Gasstrom von Methyl- bzw. Äthylnitrit und benutzt auch zur Darstellung des Natriumalkylats den entsprechenden A. Es wurden so *Methylacetessigsäuremethylester*, $CH_3{-}CO{-}CH(CH_3){-}CO_2CH_3$, *Methylbutyrylessigsäuremethylester*, $C_3H_7{-}CO{-}CH(CH_3){-}CO_2CH_3$, und *Methylbenzoylessigsäuremethylester*, $C_6H_5{-}CO{-}CH{-}(CH_3){-}CO_2CH_3$[4]), in

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1055—1061. — [2]) Vgl. das folgende Referat. — [3]) Ann. Chem. 245, 252; 252, 109; JB. f. 1888, S. 888; f. 1889, S. 730. — [4]) Dieser noch nicht beschriebene Ester wurde durch Einw. von CH_3J und CH_3ONa auf Benzoylessigsäuremethylester dargestellt. Sdp.$_{12}$ 152—153°. $D._4^0$ = 1,314.

Isonitrosopropionsäuremethylester (Oximidobrenztraubensäuremethylester), $CH_3-C(NOH)-CO_2CH_3$, übergeführt, und zwar mit einer Ausbeute von 80 Proz. der Theorie, jedoch ist das Verfahren umständlicher als mittels Nitrosylsulfat in saurer Lsg. S.

L. Bouveault und René Locquin. Theorie der Umwandlung der α-substituierten β-Ketonsäureester in α-Oximidoester. [III][1]). — Das Prod. der Einw. von NOCl auf Ketonsäureester gibt bei der Behandlung mit W. ebenfalls Oximidoester neben freier Fettsäure. Leitet man NOCl durch gut gekühlten Methylacetessigsäuremethylester, so wird kein HCl entwickelt, aber das Prod. riecht stark nach Acetylchlorid. Die Rk. verläuft daher wahrscheinlich so: $CH_3CO-CH(CH_3)CO_2CH_3 + NOCl = CH_3-COCl + CH_3-C(NOH)CO_2CH_3$. Bei gelindem Erwärmen entwickelt sich HCl, und beim Eingießen in W. bildet sich außer Essigsäure und Salzsäure eine bei 125° (14 mm) sd. Fl. von einer zwischen den Formeln $CH_3C(NOH)CO_2CH_3$ und $CH_3-C(NO-COCH_3)-CO_2CH_3$ liegenden Zus.[2]). Der letztere Ester könnte beim Erwärmen nach der Gleichung $CH_3COCl + CH_3-C(NOH)CO_2CH_3 = HCl + CH_3-C(NO-COCH_3)-CO_2CH_3$ entstanden sein. Die vorstehende Erklärung wird bestätigt durch das Verhalten des aus α-Methylbenzoylessigsäuremethylester bei 0° durch NOCl entstehenden Prod. (einer grünlichen, nach Benzoylchlorid riechenden Fl.) gegen NH_3: es wird neben Oximidopropionsäureester *Benzamid*[3]) gebildet. Der analoge Verlauf der Rk. mit Nitrosylsulfat würde sein: $R-CO-CHR'-CO_2C_2H_5 + NO-O-SO_2-OH = R-COO-SO_2OH + R'C(NOH)CO_2C_2H_5$. Das erste, an sich unbekannte Prod. könnte sich mit dem Oximidoester entweder nach 1. $R-COO-SO_2OH + R'C(NOH)CO_2C_2H_5 = SO_4H_2 + R'C(NO-O-COR)-CO_2C_2H_5$ oder 2. $R-COO-SO_2OH + R'C(NOH)CO_2C_2H_5 = R-CO_2H + R'C(NO-SO_2-OH)-CO_2C_2H_5$ umsetzen. Die Rk. 1. ist unwahrscheinlich, weil das organische Prod. schon in der Kälte durch konz. H_2SO_4 zers. wird, wie an dem Ester $CH_3-C(NO-CO-C_6H_5)-COOCH_3$ konstatiert wurde. Die Rk. verläuft daher wohl nach 2., und der Prozeß der Einw. von Nitrosylsulfat auf β-Ketonsäureester kann daher durch die Gesamtgleichnng $R-CO-CHR'-CO_2C_2H_5 + SO_2(OH)O-NO = R-COOH + R'C(NO-SO_2OH)COOC_2H_5$ dargestellt werden. Beim Eingießen in W. wird letzteres Prod. unter Bildung von SO_4H_2 zers. — Es wird sodann gezeigt, daß bei der Darst. des Oximidoesters mittels Alkylnitrit und Natriumäthylat (s. voriges Referat D.) gemäß $R-CO-CHR'-CO_2R'' + NOOR'' = R-COOR'' + R'-C(NOH)-CO_2R''$ die abgespaltene Säure RCOOH wirklich in Form eines Esters und nicht als Na-Salz vorhanden ist. — Bedingungen, welche den Sinn der Rkk. bestimmen. Durch Lösen in konz. H_2SO_4 werden die β-Ketonsäuren viel beständiger, denn eine solche Lsg. kann im Gegensatz zu einer Lsg. in Bzl. ohne Zers. auf 80° erwärmt werden. Es ist daher anzunehmen, daß diese Lsgg. Schwefelsäureester der Enolform $R-C(O-SO_2OH)=CR'-COOH$ enthalten. Ebenso verhalten sich die β-Ketonsäureester. Andererseits bilden sich in Ggw. von Natriumalkylat die Enolsalze

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1061—1067. — [2]) Die beiden einzelnen Ester sd. bei 122 bzw. 126° (14 mm). — [3]) Der Sdp. des Benzamids ist noch nicht angegeben. Er liegt bei 182 bis 183° (1 mm).

$R-C(ONa)=CR'-CO_2C_2H_5$. „*Wenn α-substituierte β-Ketonsäureester oder -säuren sich in enolischer Bindung befinden, so verwandeln NO_2H oder deren Derivate (Ester, Sulfat, Chlorid) sie in Oximidoester oder -säuren.*“ Dem Grade der Enolisierung entspricht auch die Ausbeute. Es werden dann Rk.-Schemata für die verschiedenen Bildungsweisen der Oximidoester und -säuren aufgestellt. *S.*

René Locquin. Über die α-Oximidoester und -säuren oder die Oxime der Homobrenztraubensäuren und ihrer Ester. [IV] [1]). — Nach einer kritischen Besprechung der bisher bekannten Methoden zur Gewinnung der genannten Ester von Meyer und Janny [2]), Hantzsch und Wild [3]), Lepercq [4]) und Miller und Plöchl [5]) beschreibt Vf. zunächst die *allgemeinen Eigenschaften* der nach Bouveaults und seiner Methode [6]) dargestellten Verbb. Die *α-Oximidoester* sind im allgemeinen farblos. Ihr Sdp. liegt 30 bis 40° höher als der der entsprechenden β-Ketonsäureester. Die ersten Glieder kristallisieren, aber schm. ziemlich niedrig, sind in W. ziemlich l. und gehen leicht in Ä. über. Die höheren Glieder sind in W. unl., in allen organischen Fll. ll., schon in der Kälte verseifbar (die niederen Glieder sind viel resistenter). Zur Verseifung ist *wäss.* Kalilauge vorzuziehen. Die *α-Oximidosäuren* kristallisieren. Die ersten Glieder l. sich in organischen Fll., sind jedoch wl. in P. Ä., man reinigt sie am besten durch Umkristallisieren aus sd. Bzl. oder Mischungen desselben mit P. Ä. vom Sdp. 60 bis 80°. Sie zers. sich beim Schmelzen partiell und sind nicht flüchtig. Einige Zeit über 100° erhitzt, geben sie *Nitrile*: $R-CH_2-C(NOH)CO_2H = R-CH_2-CN + CO_2 + H_2O$. Alle nachbenannten Verbb. sind mittels Bleikammerkristallen bereitet. 1. *α-Oximidopropionsäuremethylester*, $CH_3-C(NOH)-CO_2CH_3$. Aus Methylacetessigsäuremethylester. Ausbeute nur 60 Proz. der Theorie. Smp. 68 bis 69°, $Sdp._{14}$ 122 bis 123°. Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid das *Acetat* $CH_3-CO_2-N=C(CH_3)CO_2CH_3$ vom Smp. 42°, $Sdp._{14}$ 126°; mit Butyrylchlorid das entsprechende *Butyrat* vom $Sdp._{16}$ 153 bis 155° (schwer zu reinigen); mit Benzoylchlorid das *Benzoat*, $C_6H_5-CO_2-N=C(CH_3)CO_2CH_3$, vom Smp. 102° (korr. 103°), $Sdp._{12}$ gegen 190° unter geringer Zers. (seine Lsg. in kalter H_2SO_4 scheidet beim Verdünnen Benzoësäure ab). — 2. *α-Oximidobuttersäureäthylester*, $C_2H_5-C(NOH)-CO_2C_2H_5$. Aus Äthylacetessigsäureäthylester. Ausbeute 90 Proz. der Theorie. $Sdp._{10}$ 125 bis 130°. Kristallisiert aus Ä. + P. Ä. in Nadeln vom Smp. 58°. Gibt, mit wäss. 40%iger Kalilauge verseift, durch Ausäthern der angesäuerten Lsg. *α-Oximidobuttersäure*, $C_3H_7NO_3$, in Nadeln vom Smp. 166° (korr. 169 bis 170°). 3. *α-Oximidoisovaleriansäureäthylester* [7]), $(CH_3)_2=CH-C(NOH)-CO_2C_2H_5$, aus Isopropylacetessigester. Smp. 56°, $Sdp._{13}$ 129°. *α-Oximidoisovaleriansäure*, $C_5H_9NO_3$, schm., plötzlich erhitzt, bei 167 bis 168° (korr. 171 bis 172°), zers. sich dagegen, langsam erhitzt, schon oberhalb 150°. 4. *α-Oximidovaleriansäureester*, $C_3H_7-C(NOH)CO_2C_2H_5$, aus

---

[1]) Bull. soc. chim [3] 31, 1068—1075; ausführlich in Thèse de doctorat ès sciences. Paris 1904. — [2]) Ber. 15, 1527; JB. f. 1882, S. 822. — [3]) Ann. Chem. 289, 297; JB. f. 1896, S. 861. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 9, 630; 11, 295; JB. f. 1893, S. 688; f. 1894, S. 827 ff. — [5]) Ber. 26, 1546; JB. f. 1893, S. 940. — [6]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [7]) Vgl. Bouveault u. Wahl, Bull. soc. chim. [3] 25, 914 u. 1033.

Propylacetessigester. Smp. 48°, Sdp.$_{16}$ 144 bis 145°. 5. *α-Oximidovaleriansäureisobutylester*, $C_3H_7-C(NOH)CO_2C_4H_9$, aus *Propylacetessigsäureisobutylester*, $CH_3-CO-CH(C_3H_7)CO_2C_4H_9$ [1]), Ausbeute nur 75 Proz. der berechneten. Smp. 16°, Sdp.$_{15}$ 152°. Als Nebenprod. entsteht eine merkliche Menge *α-Ketovaleriansäureisobutylester* (Smp. des Semicarbazons 135 bis 136°). Die freie *α-Oximidovaleriansäure* [2]), $C_5H_9NO_3$, bildet kleine Kristalle, die oberhalb 145° sublimieren, bei 152° (korr. 155°) unter Zers. schmelzen. Ihre Salze sind in W. l. 6. *α-Oximidoisocapronsäureäthylester*, $(CH_3)_2=CH-CH_2-C(NOH)-CO_2C_2H_5$, aus Isobutylacetessigester. Smp. 60°, Sdp.$_{12}$ 142°. Die freie Säure schm. bei 150 bis 151° (korr. 153 bis 154°) unter Zers. [3]). Sie gibt mit alkoholischem $AgNO_3$ direkt ein in Nadeln kristallisierendes *Silbersalz*, $C_6H_{10}NO_3Ag$. 7. *α-Oximidoisoheptylsäureäthylester*, $(CH_3)_2=CH-(CH_2)_2-C(NOH)-CO_2C_2H_5$, aus synthetischem Isoamylacetessigester [4]). Bleibt unter 0° flüssig. Sdp.$_{16}$ 156°, $D^4_0 = 0{,}911$. Die entsprechende Verb. aus gewöhnlichem (nicht synthetischem) Isoamylacetessigester sd. bei 155 bis 160° (16 mm). Die freie *α-Oximidoisoheptylsäure*, $C_7H_{13}NO_3$, schm. unter Zers. bei 160° (korr. 163 bis 164°). Die Alkalisalze sind in W. l., die der alkal. Erden wl., die von Pb und Ag in kaltem W. unl. Das *Na-Salz*, $C_7H_{13}O_3Na$, bildet lange Nadeln. Das *Ag-Salz*, $C_7H_{13}O_3Ag$, fällt aus der Lsg. der freien Säure durch alkoh. Silbernitratlsg. aus. 8. *Oxim des Methylhexylpyrotraubensäureesters*, $C_6H_{13}-CH(CH_3)C(NOH)-CO_2C_2H_5$, aus Sekundärcaprylacetessigester. Dickliche Fl. vom Sdp.$_{16}$ 177°. $D^4_0 = 0{,}985$. Die freie Säure, $C_{10}H_{19}NO_3$, kristallisiert nicht unmittelbar; auf poröser Platte ausgebreitet und aus Ä. + P. Ä. kristallisiert, schm. sie bei 88 bis 89° (korr. 89 bis 90°). Ll. in den organischen Lösungsmitteln. Zers. $AgNO_3$ *nicht*. *S.*

L. Bouveault und René Locquin. Darstellung der α-Ketonsäuren und -ester mit Hilfe der α-Oximidoester. [V] [5]). — Da keine allgemeine Methode zur Darst. von *α-Ketonsäuren oder deren Estern* besteht, so unternahmen die Vff. die Darst. derselben aus den *Oximidoestern*. Die Hauptschwierigkeit dabei besteht in der großen Verseifbarkeit besonders der niederen Ketonsäureester durch W., verd. Säuren und Alkalien, sowie der großen Löslichkeit der α-Ketonsäuren von niederem Mol.-Gew. in W., die das Ausäthern aus wäss. Lsgg. unmöglich macht. Um diese Säuren zu erhalten, wurden deshalb die weniger leicht verseifbaren Isobutyl- oder -amylester der α-Oximidosäuren zur Umwandlung in α-Ketoester gewählt und aus diesen durch Erhitzen mit W. die freien Säuren gewonnen. Zur Ersetzung der Gruppe NOH durch O konnten alle die Reagenzien nicht gebraucht werden, welche Verseifung der Ester bewirken. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde in Derivaten der schon von anderen Forschern [6]) zur Überführung von Oximen in Ketone benutzten salpetrigen Säure,

---

[1]) Dieser durch Erhitzen von Propylacetessigsäureäthylester mit überschüssigem Isobutylalkohol dargestellte Ester siedet bei 115 bis 116° (13 mm). — [2]) Vgl. Fürth, Ber. **16**, 1820; JB. f. 1883, S. 1024. — [3]) Vgl. Miller u. Plöchl a. a. O. — [4]) Locquin, dieser JB., S. 952. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1142—1147. — [6]) Ponzio, Gazz. chim. ital. **27**, I, 271; **29**, I, 358; **33**, I, 308; JB. f. 1897, S. 1450; f. 1899, S. 1221; f. 1903, S. 747.

und zwar im Nitrosylchlorid und -sulfat, das beste Mittel hierzu gefunden. Man l. das Oxim im doppelten Gew. Ameisensäure, die 15 Proz. W. enthält, fügt etwas Ä. zu, kühlt auf etwa 0° ab und fügt 1 Mol. Bleikammerkristalle in kleinen Anteilen zu, indem man jedesmal die vollständige Lsg. des vorigen Zusatzes abwartet. Man läßt dann die Mischung Zimmertemperatur annehmen, kühlt nach der hierbei eintretenden Entw. von Stickstoff und Stickoxyden wieder ab, trägt aufs neue Nitrosylsulfat ein und fährt so fort, bis alles Nitrosulfat verbraucht ist. Die nun 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrte Mischung wird auf Eis gegossen und mit Ä. erschöpft. Der gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherauszug wird verdunstet, die vorhandene Ameisensäure auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand wieder in Ä. aufgenommen und durch Waschen der äther. Lsg. mit verd. Sodalösung der gebildete Ketoester (je nach dem Mol.-Gew. 30 bis 70 Proz.) von der Ketosäure (70 bis 30 Proz.), deren Bildung sich nie vermeiden läßt, getrennt [1]). Die Ketosäuren von niederem Mol.-Gew. (unter C_6), welche im W. gelöst bleiben, kann man durch Überführung in die unl. Phenylhydrazone gewinnen. S.

René Locquin. Über die α-Ketonsäuren und -ester oder die Homobrenztraubensäureverbindungen. [VI] [2]). — Die Methode von Claisen und Moritz [3]) zur Darstellung von *α-Ketonsäuren* aus den Nitrilen R–CO–CN hat den Nachteil, daß neben den Ketonsäuren, R–CO–COOH, zugleich die Säuren R–COOH gebildet werden, welche sich schlecht voneinander trennen lassen. Von Homologen des Pyrotraubensäureesters kennt man nur den α-Ketobuttersäureester, von Aristow und Demianow [4]) durch Oxydation von α-Oxybuttersäure, den Dimethylpyrotraubensäureester, von Bouveault und Wahl [5]) aus Dimethyl-α-aminoacrylsäureester, $(CH_3)_2{=}C{=}C(NH_2)CO_2C_2H_5$, durch Einw. heißer HCl, und den Trimethylpyrotraubensäureester, von Glücksmann [6]) durch Esterifizierung der Säure $(CH_3)_3C{-}CO{-}COOH$ (aus Pinakolin) dargestellt. Nach der im vorstehenden Referat beschriebenen Methode erhielt Vf. die folgenden Ester. *Allgemeine Eigenschaften.* Die Ester der Homobrenztraubensäuren sd. 50 bis 60° niedriger als die entsprechenden Oximinoester. Sie werden durch konz. Lsgg. von Alkalicarbonat oder 3- bis 4%ige Lsgg. der Alkalien schon in der Kälte, die niederen Glieder durch W. zum Teil schon bei 100° verseift. Mit Semicarbazid geben sie kristallisierbare Semicarbazone. Die freien Homopyrotraubensäuren sind flüssig oder von niedrigem Smp., im Vakuum unzers. destillierbar. Ihre Phenylhydrazone sind in W. sehr wl., l. in verd. Alkali. Ihre Semicarbazone kristallisieren gut nur von der Isobutylpyrotraubensäure aufwärts; die niederen Glieder sind wl. Mit Hydroxylamin geben die α-Ketonsäuren die entsprechenden Oximinosäuren, mit Natriumamalgam die α-Oxysäuren. 1. *α-Ketobuttersäureester*, $C_2H_5{-}CO{-}CO_2C_2H_5$ [6]), wurde in sehr kleiner Menge durch längere

---

[1]) Das unveränderte Oxim (etwa 10 Proz.) und Nebenprodd. sind hierbei nicht in Rechnung gezogen. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1147—1153. — [3]) Ber. 13, 2121; JB. f. 1880, S. 792; Moritz, Chem. Soc. J. 39, 14; JB. f. 1881, S. 722. — [4]) J. russ. phys. chem. Ges. 19, 267; JB. f. 1887, S. 1571. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 25, 1031. — [6]) Monatsh. Chem. 10, 771; JB. f. 1889, S. 1521.

Einw. von HCl auf eine Mischung von Äthylbutyrylessigester und $NaNO_2$ in wäss. Lsg. als sekundäres Prod. erhalten. Sdp.$_{760}$ 162° (gegen 75° bei 20 mm). In W. ziemlich l. — 2. *α-Ketovaleriansäureester*, $C_3H_7-CO-CO_2C_2H_5$. Aus Propylacetessigester. Sdp.$_{10}$ 72 bis 77°. Ziemlich l. in W. und sehr leicht verseifbar. Daher beträgt die Ausbeute nur 10 bis 15 Proz. Der Rest wird in die Säure verwandelt, deren Phenylhydrazon bei 98° schm. [1]). Das *Semicarbazon des Esters*, $C_3H_7-C(N-NH-CO-NH_2)CO_2C_2H_5$, kristallisiert aus Bzl. + P. Ä. in feinen Nadeln, die Kristallbzl. enthalten und nach dessen Vertreibung bei 139 bis 140° (korr.) schm. — 3. *α-Ketovaleriansäureisobutylester*, $C_3H_7-CO-CO_2C_4H_9$, aus Propylacetessigsäureisobutylester. Wird in besserer Ausbeute erhalten. Sdp.$_{11}$ 87 bis 88°. $D^4_0 = 0{,}973$. Das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, kristallisiert aus Bzl. + P. Ä. in glänzenden Blättchen, die bei 90° matt werden und bei 137 bis 138° (korr.) schm. — 4. *α-Ketoisocapronsäureester*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CO-CO_2C_2H_5$, aus Isobutylacetessigester. Ausbeute 40 Proz., der Rest ist verseift. Sdp.$_{11}$ 74° (93° bei 25 mm). Wird, wie die niederen Homologen, während der Dest. teilweise verseift. *Semicarbazon*, $C_9H_{17}N_3O_3$, Blättchen vom Smp. 155 bis 156° (korr. 158 bis 159°). Die Verseifung geschieht am besten durch sechsstündiges Erhitzen mit 10 Tln. W. auf 150 bis 160°, Verdampfen im Vakuum und Rektifizieren. Die wahrscheinlich noch eine Spur Ester enthaltende *α-Ketoisocapronsäure* schm. bei — 1,5° und sd. bei 84 bis 85° (15 mm). Ihr *Semicarbazon*, $C_7H_{13}N_3O_3$, schm. bei 205° (korr.). Sehr wl. in allen Reagenzien, aus sd. alkoholhaltigem W. als Pulver ausfallend. — 5. *α-Ketoisoheptylsäureester*, $(CH_3)_2-CH-(CH_2)_2-CO-CO_2C_2H_5$, aus synthetischem Isoamylacetessigester. Ausbeute 70 Proz. der Theorie. Sdp.$_{12}$ 93 bis 94°. $D^4_0 = 0{,}979$. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, kristallisiert aus Bzl. + A. in Blättchen vom Smp. 162 bis 163° (korr.). Der Ester wird schwerer verseift als die vorigen, doch genügt Schütteln mit 4%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur. Die schon von Fittig und Kählbrandt [2]) beschriebene *α-Ketoisoheptylsäure*, $C_7H_{12}O_3$, schm. bei 22° und sd. unzers. bei 101 bis 102° (12 mm). Ihr *Semicarbazon*, $C_8H_{15}N_3O_3$, aus verd. A. umkristallisiert, schm. unter Zers. gegen 205° (korr.). — 6. *Methylhexylbrenztraubensäureester*, $C_6H_{13}-CH(CH_3)-CO-CO_2C_2H_5$; aus Sekundäroctylacetessigester. Ausbeute 55 Proz. der berechneten. Sdp.$_{12}$ 123 bis 124°. $D^4_0 = 0{,}944$. Das *Semicarbazon* ist zähflüssig. Die *Methylhexylbrenztraubensäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, ist ein etwas dickflüssiges Öl vom Sdp.$_9$ 124 bis 125°. $D^4_0 = 0{,}991$. Ihr *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}N_3O_3$, kristallisiert aus Bzl., ist ziemlich l. in Bzl., l. in A. und Methylalkohol, sehr wenig in sd. P. Ä. Es hat einen viel schärferen Smp. (korr. 121 bis 121,5°) als die Semicarbazone der anderen α-Ketonsäuren. S.

L. Bouveault und René Locquin. Darstellung der α-substituierten β-Ketonsäuren und der Monoketone der Fettreihe [VII] [3]). — Cérésole [4]) hat gezeigt, daß die Säurespaltung der substituierten Acet-

---

[1]) Vgl. Brunner, Monatsh. Chem. **15**, 751; JB. f. 1894, S. 998. — [2]) Ann. Chem. **305**, 60; JB. f. 1899, S. 1032 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1153—1159. — [4]) Ber. **15**, 1326 u. 1871; JB. f. 1882, S. 758 u. 860.

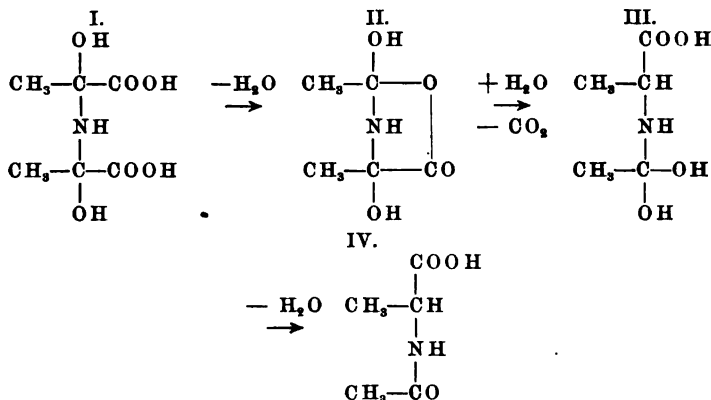
essigester durch verd. Alkalilsgg. versagt, wenn das substituierende Radikal mehr als C_5 enthält. Sie versagt ferner bei den Acetessigestern des Typus $R'-CO-CHR-CO_2C_2H_5$. Die Vff. haben angegeben (s. S. 947), daß man Oximinosäuren statt ihrer Ester erhält, wenn man die *β*-Ketonester vor dem Zusatz des nitrosierenden Agens mit der zur Lsg. dienenden H_2SO_4 *erwärmt*. Hierbei findet also Verseifung statt. Sie gründen hierauf ein Verfahren zur Darstellung der höheren *α-substituierten β-Ketonsäuren* von C_5 an, welches das Verfahren von Cérésole glücklich ergänzt und darin besteht, den Ketonsäureester auf einmal in 4 bis 5 Tle. auf 85 bis 95° erwärmte konz. H_2SO_4 zu gießen. Man erwärmt noch auf dem Wasserbade, bis der Geruch von SO_2 auftritt, kühlt dann schnell ab, gießt auf Eis und zieht mit Ä. aus. Der ätherischen Lsg. wird die Ketonsäure durch Soda entzogen, während unveränderter Ester und kleine Mengen von Keton darin gelöst bleiben. Die freien *β*-Ketonsäuren zerfallen schnell in Ketone und CO_2, viel langsamer — selbst bei 100° — in ihrer Lsg. in konz. H_2SO_4, was wahrscheinlich auf Enolisierung und Bildung einer Schwefelsäureestersäure, $R-C(O-SO_2OH)=CR'-CO_2H$, beruht. — Zur Darst. der Monoketone ist es nicht nötig, die Ketonsäuren zu isolieren, vielmehr gießt man die obige heiße schwefelsaure Lsg. der Ketonsäureester statt auf Eis in die $1^1/_2$- bis 2fache Menge W. und treibt die Ketone sogleich mit Wasserdampf über. Die Ausbeute beträgt im Mittel 70 Proz. Ihre Semicarbazone haben, wie schon Dilthey[1]) bemerkt, einen nach der Art des Erhitzens wechselnden Smp. Die weiterhin angegebenen Smpp. bezeichnen die Temperatur eines Quecksilberbades, bei welcher die darauf geworfene Substanz in weniger als einer Sekunde schmilzt[2]). *Hexanon-2*, aus Propylacetessigester, bereits bekannt. Das *Semicarbazon*, $C_7H_5ON_3$, kristallisiert aus sd. P. Ä. + A. in Blättchen vom Smp. 127° (korr.). *Octanon-2*, aus n-Amylacetessigester, bekannt. Sdp. 172 bis 173°. Smp. des *Semicarbazons*, $C_9H_{19}N_3O$, 122 bis 123° (korr.). *Methyl-2-heptanon-4*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CO-C_3H_7$. Aus Äthylisovalerylessigester oder aus Isopropylbutyrylessigester, bekannt. Sdp.$_{750}$ 155°. Das *Semicarbazon*, $C_9H_{19}N_3O$, kristallisiert aus Bzl. + P. Ä. in feinen Nadeln vom Smp. 124° (korr.). *Octanon-3*, $n-C_5H_{11}-CO-C_2H_5$. Aus Methylcaproylessigester. Sdp. 167 bis 168°. Nach Schimmel[3]) Bestandteil des Lavendelöls. Beide geben dasselbe *Semicarbazon*, $C_9H_{19}N_3O$, das aus sd. Ligroin in Blättchen vom Smp. 117° (korr.) kristallisiert. — *Isoamyläthylketon*, $C_5H_{11}-CO-C_2H_5$[4]). Aus Methylisocaproylessigester, Sdp. 163,5°. Smp. des *Semicarbazons*, $C_9H_{19}N_3O$, 132 bis 133° (korr.). — *Nonanon-6*, $n-C_5H_{11}-CO-C_3H_7$. Aus Äthylcaproylessigester, Sdp.$_{10}$ 75 bis 76°. $D^4_0 = 0{,}837$. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{21}N_3O$, aus Ä.-Ligroin in kleinen Blättchen vom Smp. 73 bis 74°. — *Methyl-4-dekanon-2*, $C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-CO-CH_3$, aus Sekundäroctylacetessigester. Sdp.$_{15}$ 115°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{24}N_3O$; aus sd. Bzl., Kristalle vom Smp. 66°. — *Methyl-7-tetradekanon-9*, $C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-CO-C_5H_{11}$, aus Caprylcaproylessigester. Dickliche

---

[1]) Ber. **34**, 2115. — [2]) In derselben Weise sind auch die übrigen Smpp. in dieser und den vorhergehenden Abhandlungen bestimmt. — [3]) Bericht, April 1903, S. 42; Bericht, Oktober 1903, S. 44. (Das Originalzitat enthält wohl einen Druckfehler. Ref.); vgl. JB. f. 1903, S. 1522 ff. — [4]) Ponzio u. Gaspari, Gazz. chim. ital. **28**, II, 273; JB. f. 1898, S. 1301.

Fl. vom $Sdp._9$ 143 bis 144°. $D._0^4 = 0{,}845$. *Semicarbazon* unkristallisierbar. S.

A. W. K. de Jong. Die Umwandlungen der Salze der Brenztraubensäure. III. Mitteilung[1]). — Vf. hat früher[2]) mitgeteilt, daß das *brenztraubensaure Ammonium* sich durch Zusatz der freien Säure in *α-Acetaminopropionsäure* (IV) umwandelt und zur Erklärung dieser Rk. die von Erlenmeyer jr. angenommene intermolekulare Wanderung herangezogen, durch welche die Gruppe –CH(OH)–NH–C′(OH)–COOH in –CO–NH–CH–COOH übergeht. Indessen läßt sie sich auch dadurch erklären, daß die zuerst entstehende zweibasische Oxysäure I sich in das Lacton II verwandelt, das dann CO_2 verliert (III).



Böttinger hat angegeben, daß durch Einw. von alkoh. NH_3 auf eine alkoh. Lsg. von Brenztraubensäure ein Gemenge von brenztraubensaurem Ammonium und Brenztraubensäureamid entsteht, und durch Erhitzen dieser Mischung mit W. auf dem Wasserbade Uvitoninsäure. Vf. hat die Einw. des NH_3 auf Brenztraubensäure unter verschiedenen Bedingungen näher untersucht. 1. *Umwandlung des brenztraubensauren Ammoniums in wässeriger, neutraler und alkalischer Lsg.* Läßt man eine wässerige etwa 40%ige Lsg. von Pyrotraubensäure nach dem Neutralisieren mit Ammoniumcarbonat 2 bis 3 Tage an der Luft stehen, so kann man mittels Phenylhydrazin Pyrotraubensäure und *α-Keto-γ-aminobutan-α, γ-dicarbonsäure*, $CH_3–C(NH_2)(COOH)CH_2–CO–COOH$, in der Lsg. nachweisen. Später färbt sich die Lsg. braun und scheidet Kristalle eines Doppelsalzes von *saurem und neutralem uvitoninsaurem Ammonium*, $C_8H_6NO_4(NH_4) + C_8H_5NO_4(NH_4)_2$[3]), ab, die mit 84%igem A. gewaschen und aus kaltem W. umkristallisiert, bei 255° schm. Dieses Salz entsteht auch beim Zusatz von überschüssigem NH_3 zu Pyrotraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade, sowie beim Sieden einer verd. wäss. Lsg. von pyrotraubensaurem Ammonium und beim Lösen von Uvitoninsäure in überschüssigem NH_3. Mit HCl gibt das Salz einen Niederschlag von noch unreiner *Uvitoninsäure*, die nach

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 131—146. — [2]) Daselbst **19**, 259 (1900). — [3]) Daß die Kristalle diese Zus. haben, ist nicht direkt gesagt, scheint aber aus dem Zusammenhange hervorzugehen.

dem Verfahren von Altar[1]) gereinigt wird. Vf. bestätigt die Beobachtung Altars, daß die Säure hartnäckig W. zurückhält, jedoch entweicht dasselbe schon bei 130°, nicht erst bei 180° (Altar). Die reine farblose, aus dem Na-Salz erhaltene Säure schm. bei 274°. *Uvitoninsaures Kupfer*, $C_8H_5NO_4Cu + 4H_2O$, aus dem NH_4-Salz und Cu-Acetat erhalten, wird durch HCl nicht vollständig zers. *Uvitoninsaures Natrium*, $C_8H_5NO_4Na_2 + 6H_2O$, lufttrocken, scheidet sich aus seiner mit A. bis zur beginnenden Trübung versetzten wäss. Lsg. alsbald in Sphärokristallen aus feinen Nadeln ab. Über H_2SO_4 verliert es $5H_2O$. 2. *Einw. von NH_3 (1 Mol.) auf Pyrotraubensäure (1 Mol.) in alkoh. Lsg.* Neutralisiert man frisch dest. Pyrotraubensäure bei — 10° fast vollständig mit alkoh. NH_3, so scheidet sich schnell pyrotraubensaures NH_4 in prächtigen Nadeln aus. Derselbe Versuch, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, liefert alsbald einen weißen amorphen Niederschlag (Böttingers Mischung), welcher Pyrotraubensäure und *α-Keto-γ-aminobutan-α,γ-dicarbonsäure*, aber keine Meta- und Parabrenztraubensäure enthält. Überschüssiges NH_3 liefert eine größere Menge Pyrotraubensäure. Durch Kochen mit NH_3 wird die Ketoaminsäure nach der Gleichung $CH_3-C(NH_2)(COOH)-CH_2-CO-COOH + H_2O = 2CH_3COCOOH + NH_3$ in Pyrotraubensäure verwandelt. — Das *Phenylhydrazon der α-Keto-γ-aminobutan-α,γ-dicarbonsäure*, $CH_3-C(NH_2)(COOH)CH_2-C(=N-NHC_6H_5)-COOH + H_2O$, kristallisiert aus sd. W. in kleinen Sphäroiden von Nadeln, die bei 156° unter Zers. schm. Es ist wl. in W., A., Ä., leicht in Alkalien und Säuren (das Phenylhydrazon der Pyrotraubensäure ist in HCl unl.). Es verhält sich wie eine einbasische Säure. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{14}N_3O_4K + 4H_2O$, bildet rote, in W. sll. Nadeln. Dampft man die Lsg. des Phenylhydrazons in HCl (D. = 1,14) ein, so hinterbleiben farblose, bei 216° schm. Nadeln von *3-Keto-4-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1,2-diazin-6-carbonsäure*, $C_6H_5-N-CO-C(CH_3)=CH-C(COOH)=N$ (Ring N–N); gleichzeitig wird NH_4Cl gebildet. S.

A. W. K. de Jong. Die Einwirkung der Salzsäure auf Brenztraubensäure. IV. Mitteilung[2]). — Es ist früher mitgeteilt worden, daß durch Einw. von Brom auf das α,γ-Lacton der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure die *α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure*, $CH_3-C(COOH)=CBr-CO-COOH$, entsteht. Zur Aufklärung der Rk. wurden die nachstehenden Versuche ausgeführt. Kocht man die letztere Säure mit Salzsäure (D. = 1,14) am Rückflußkühler oder erwärmt man sie mit 40 Tln. verd. H_2SO_4 (1 Tl. H_2SO_4 : 1 Tl. W.) 1/2 Std. auf 135 bis 140°, so wird unter Entw. von CO_2 eine schön kristallisierende Verb., $C_5H_5BrO_3$, vom Smp. 95° gebildet. Läßt man eine Lsg. derselben Säure in Essigsäureanhydrid über H_2SO_4 verdunsten, so bildet sich ein *gemischtes Anhydrid der Essigsäure und des α,γ-Lactons der α-Keto-β-brom-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure*, $CH_3-CO-O-CO-C(CH_3)-CHBr-CO-CO$ (Ring C–O–C), in Kristallen vom Smp. 86°. Dieselben zerfließen unter W. und lösen sich allmählich. Die Lsg. sättigt nach 24stünd. Stehen 2 Äq. Alkali, bei Einw. von über-

[1]) Ann. Chem. 237, 191; JB. f. 1886, S. 766. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 147—154; vgl. auch JB. f. 1903, S. 839.

schüssigem Alkali infolge der Lactonspaltung 3 Äq. Beim Ansäuern entsteht dann eine sirupförmige Säure. — Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf den sauren Äthylester der α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure entsteht das ölförmige *Anhydrid* der beiden Komponenten, $CH_3-CO-O-CO-C(CH_3)=CBr-CO-COOC_2H_5$. Bei längerer Berührung desselben mit $^1/_{20}$ n-Kalilauge werden 3 Äq. Alkali neutralisiert. — Fügt man K_2CO_3 zur wäss. Lsg. des mit Chlorwasserstoff gesättigten Lactons (welches?), so scheidet sich der *neutrale Äthylester der α-Keto-β-buten-α,γ-dicarbonsäure*, $CH_3-C(COOC_2H_5)=CH-CO-COOC_2H_5$, als ein Öl vom $Sdp._{28}$ 182 bis 184° aus. Er ist schon von Genvresse[1]) durch Einw. von HCl auf Pyrotraubensäureester erhalten worden. Mit Phenylhydrazin liefert er ein sirupöses Hydrazon. — Durch Verdunsten einer mit Na_2CO_3 neutralisierten Lsg. des α,γ-Lactons der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure mit $NaHSO_3$ wurde eine gummiartige Verb. letzterer Säure mit Natriumbisulfit erhalten, die nach weiterer Behandlung Kristalle der Formel $C_6H_6O_6Na + NaHSO_3 + 7H_2O$ ergab. Die Verb. liefert das Hydrazon der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure. Durch Einw. von Salzsäure (D. = 1,19) auf das α,γ-Lacton dieses Hydrazons entsteht, wie schon mitgeteilt wurde[2]), eine Verb. $C_{12}H_{10}N_2O_3$, die durch Ätznatron in NH_3 und die Verb. $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$ gespalten wird. Kocht man $C_{12}H_{10}N_2O_3$ mit Essigsäureanhydrid und verdunstet auf dem Wasserbade, so werden weiße Nadeln der *Acetylverbindung* $C_{12}H_9N_2O_3-CO-CH_3$, erhalten, die, durch Fällen der alkoh. Lsg. mit W. oder durch Abkühlen ihrer Lsg. in sd. Sodalsg. oder Fällung ihrer Lsg. in NaOH mit HCl gereinigt, bei 255° sintern und bei 264° schm. Aus einer Lsg. der Verb. $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$ in NO_3H wird durch W. die bei 218° schm. *Nitroverbindung* $C_{12}H_8NO_4 . NO_2 + H_2O$ gefällt. S.

Ludwig Knorr. Bemerkungen zur Konstitutionsfrage des Acetessigesters[3]). — Hantzsch und Dollfus[4]) haben angegeben, daß reiner Acetessigester in äther. oder Bzl.-Lsg. mit NH_3 gar keinen Niederschlag gibt, während das aus dem Na-Salz bereitete Enol des *Diacetbernsteinsäureesters* in solcher Lsg. durch NH_3 als Ammoniumsalz gefällt wird. Sie sehen in diesem verschiedenen Verhalten eine allgemeine Methode zur Unterscheidung von Enolen und Ketonen und schließen im besonderen aus dem Verhalten des Acetessigesters, daß derselbe ein Keton sei. Die Beobachtungen von Hantzsch und Dollfus sind jedoch irrig[5]), insofern die reinen Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters die Ammoniak-Rk. ebensowenig zeigen wie reiner Acetessigester. S.

L. Knorr und H. Hörlein. Die Ammoniakreaktion von Hantzsch in ihrer Anwendung auf die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters[6]). Die Vff. haben gelegentlich einer umfassenden Arbeit über das Verhalten der jetzt bekannten sieben isomeren *Diacetbernsteinsäureester* die fünf Enolformen desselben der NH_3-Rk. unterworfen. Sämtliche desmotropen Ester sind aus äther. Lsg. durch NH_3 nicht fällbar. Etwa eintretende Trübungen oder geringe Fällungen erwiesen sich als Ammoniumsalze saurer Verunreinigungen. Anscheinend abweichend verhielt sich eine

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 377; JB. f. 1893, S. 729. — [2]) de Jong, Ann. Chem. **319**, 126 (1901). — [3]) Ber. **37**, 3488—3489. — [4]) Ber. **35**, 243 und 246. — [5]) S. folgendes Referat. — [6]) Ber. **37**, 3490—3493.

über Nacht erhitzte Lsg. des β-Enolesters in absol. Ä., insofern sie beim Einleiten von NH_3 einen amorphen Niederschlag gab. Dieser erwies sich aber als das NH_4-Salz des *Isocarbopyrotritarsäureesters*, welcher beim Erhitzen der Diacetbernsteinsäureester unter Abspaltung von A. entsteht; das Filtrat gab mit weiterem NH_3 keinen Niederschlag. Auch die geringe harzartige Fällung aus einer äther. Lsg. von Knorrs α_1-Ester (aus dem β-Ester durch Lösen in Natronlauge, Eingießen in überschüssige verd. H_2SO_4 und Ausäthern bereitet) durch NH_3 läßt sich durch eine Verunreinigung erklären. Hierdurch sind Hantzsch und Dollfus getäuscht worden. Die Nichtfällbarkeit der Diacetbernsteinsäureester durch NH_3 beweist, daß die NH_3-Rk. nicht immer ein unbedingt zuverlässiges Merkmal zur Erkennung von Enolformen ist, sondern daß die Probe bei Enolen von *schwach* saurem Charakter versagt.
S.

Lespieau. Über den γ-Chloracetessigester[1]). — Der bisher nur im Gemisch mit α-Chloracetessigester bekannte *γ-Chloracetessigester*, $CH_2Cl-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$, wird rein erhalten durch Oxydation des vom Vf.[2]) beschriebenen Esters $CH_2Cl-CH(OH).CH_2-CO_2C_2H_5$ mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4, wobei übrigens ein großer Teil des Prod. zerstört wird. Von unverändertem Ester trennt man ihn durch Schütteln mit einer wässer. Lsg. von Kupferacetat. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und in sd. Bzl. gelöst, das ihn beim Abkühlen fast vollständig abscheidet. Man zers. ihn dann durch verd. H_2SO_4 und nimmt in Ä. auf. Der γ-Chloracetessigester ist eine farblose, die Augen mäßig angreifende Fl. von der $D.^0 = 1,23$, $Sdp._{11}$ 105° (unter atm. Druck 205° unter starker Zers.). Er färbt verd. Ferrisalzlsgg. stark violettrot. Das kristallisierte grünliche *Cu-Salz*, $(CH_2Cl-CO-CH-CO_2C_2H_5)_2Cu$, zers. sich bei 160° (im Kapillarrohr bei 168°). Mit Thioharnstoff und etwas A. im Wasserbade erwärmt gibt der Ester quantitativ ein Chlorhydrat, aus dem durch NH_3 der von Hantzsch beschriebene *Amidothiazylessigester*, $CO_2C_2H_5-C\langle{CH-S \atop N}\rangle C-NH_2$, vom Smp. 94° erhalten wird, der aus heißem Bzl. in hübschen, farblosen Kristallen kristallisiert. Da dieser Ester aus γ-Bromacetessigester und Thioharnstoff gewonnen wird, so ist seine Bildung ein Beweis für die Formel des γ-Chloracetessigesters.
S.

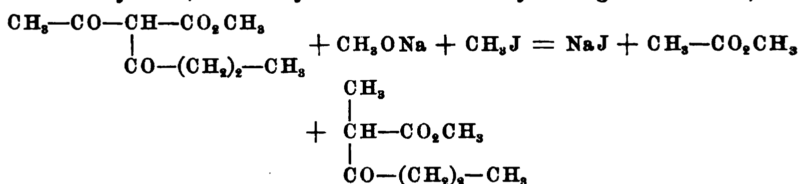
W. Dieckmann und Richard Stein. Notiz über die Claisensche Umlagerung der O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acylderivate[3]). — Bei der von Claisen[4]) entdeckten *Umlagerung von O-Acylderivaten in die isomeren C-Acylderivate* der 1,3-Dicarbonylverbb. wirkt, wie die Vff. finden, das Alkali nicht als Kontaktsubstanz; denn es entsteht nur die dem angewendeten Alkali äquivalente Menge C-Derivat, und in Form von Alkalisalz des Diacetessigesters vorhandenes Alkali wirkt nicht mehr umlagernd. Sie fanden ferner, daß bei der Einw. von Natriumbenzoylessigester auf O-Acetylessigester neben C-Diacetessigester reichliche Mengen von C-Acetylbenzoylessigester entstehen, und

---

[1]) Compt. rend. **138**, 421—423. — [2]) Daselbst **127**, 965; JB. f. 1898, S. 1528. — [3]) Ber. **37**, 3392—3396. — [4]) L. Claisen und E. Haase, Ber. **33**, 778 (1900).

schließen daraus, daß auch bei der Rk. zwischen O-Acetylacetessigester und Natriumacetessigester keine Verschiebung des Acetyls *innerhalb* des ersten Mol. stattfindet (intramolekulare Rk.), sondern daß die Acetylgruppe vom ersten Mol. zum zweiten wandert (intermolekulare Rk.): $CH_3-C(-O-COCH_3)=CH . COOC_2H_5 + CH_3-C(ONa)=CH-COOC_2H_5 = CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + CH_3-C(ONa)=C(-COCH_3)COOC_2H_5$. — Claisen hat ferner angenommen, daß bei der Einw. von Säurechloriden auf die Na-Salze der 1,3-Dicarbonylverbb. primär O-Acylderivate entstehen, die dann erst durch Einw. noch unangegriffener Na-Verbb. Umlagerung erfahren. Die Vff. fanden dagegen, daß Na-Acetessigester bei niederer Temperatur keine merkliche Umlagerung des O-Acetylacetessigesters bewirkt, während beim Eintragen von Na-Acetessigester in überschüssiges Acetylchlorid unter Verdünnung mit Ä. und guter Kühlung mit Eis (Claisens Versuchsbedingungen) auch dann reichliche Bildung von C-Derivat eintrat, wenn das Reaktionsgemisch gleich nach dem Eintragen des Na-Acetessigesters verarbeitet wurde. Dabei ist jedoch zu beachten, daß, während Na-Acetessigester mit Acetylchlorid vorwiegend C-Derivat, mit Chlorkohlensäureester O-Derivat bildet, umgekehrt Kupferacetessigester mit Acetylchlorid O-Derivat, mit Chlorkohlensäureester C-Derivat (Acetylmalonester) bildet. S.

Bouveault und René Locquin. Allgemeine Methode der Darstellung substituierter Acylessigester[1]). — Die Methode besteht darin, daß man den C-Acylacetylessigsäuremethylester mit dem Jodür des einzuführenden Alkyls und Natriumalkoholat behandelt, wobei zu beachten ist, daß letzteres aus demselben A. zu bereiten ist, von dessen Ester man ausgeht. Beispielsweise verläuft die Rk. zwischen C-Butyrylacetessigsäuremethylester, Jodmethyl und Natriummethylat folgendermaßen[2]):

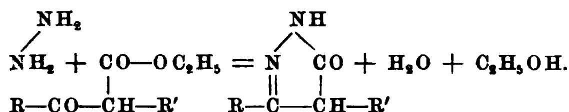


$$CH_3-CO-\underset{\substack{|\\ CO-(CH_2)_2-CH_3}}{CH}-CO_2CH_3 + CH_3ONa + CH_3J = NaJ + CH_3-CO_2CH_3 + \overset{\substack{CH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ CO-(CH_2)_2-CH_3}}{CH}}-CO_2CH_3$$

Zugleich verläuft jedoch häufig eine Nebenreaktion derart, daß nicht Acetyl, sondern das andere Säureradikal als Methylester abgespalten wird, so daß statt des gewünschten Esters ein alkylierter Acetessigester entsteht. Je kleiner die Differenz des Mol.-Gew. der beiden Säureradikale ist, um so mehr macht sich diese Nebenreaktion geltend. Die so entstehenden homologen Ester lassen sich jedoch durch Dest. im Vakuum trennen. Die Ausbeute beträgt mit Jodüren primärer AA. 70 bis 75 Proz. der berechneten, mit denen sekundärer nur 25 bis 35 Proz. infolge ihres Zerfalls in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und HJ, der sekundäre Rkk. veranlaßt. Das Reaktionsprod. wird im Vakuum fraktioniert, wobei die Nebenprodd. vor dem Hauptprod. übergehen. Die so dargestellten Ester sind farblose, bewegliche Fll., unl. in wässer. Alkalien; sie färben alkoh. Lsgg. von $FeCl_3$ mehr oder minder violett. Durch Alkalien oder

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 588—593. — [2]) An diesem Beispiel schon von Bouveault und Bongert beobachtet (Bull. soc. chim. [3] 27, 1101).

verd. Säuren erleiden sie die gewöhnliche Ketonspaltung. Mit Hydrazin geben sie *bisubstituierte Pyrazolone* nach dem Schema:



Für ihre Darstellung werden genauere Vorschriften gegeben. Die Pyrazolone sind mit Ausnahme der von hohem Mol.-Gew. fest (die flüssigen lassen sich im Vakuum ohne Zers. destillieren) und kristallisieren gut. Als Lösungsmittel dient sd. Bzl., dessen Lösungsvermögen man durch Zusatz von A. oder Petroleum vermehren oder vermindern kann. Alsdann folgt eine Kristallisation aus verd. A. Sie lassen sich nur in hermetisch verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahren. *S.*

René Locquin. Über die Bereitung α-monosubstituierter Acetessigester[1]. — Vf. gibt folgende Regeln für die Darstellung von substituierten Acetessigestern aus Natriumacetessigester und Halogenalkylen. Das Natrium ist in demselben A. aufzulösen, der dem angewendeten Acetessigester zugrunde liegt. Der A. muß absolut wasserfrei sein. Man gieße die Natriumäthylatlsg. in kleinen Anteilen unter Vermeidung von Erhitzung in den Acetessigester, nicht umgekehrt. Die Mischung, welche einen kleinen Überschuß des Acetessigesters ($^1/_{20}$ Mol.) enthalten soll, bleibe vor dem Zusatz des Halogenürs mehrere Stunden stehen. Man verwende ausschließlich Jodüre. Die Alkylbromide reagieren weniger glatt, die Chloride kaum. Die ganze Mischung erwärme man 6 bis 7 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 105° (Salzbad); dies ist vorteilhafter, als sie kurze Zeit höher zu erhitzen. Der überschüssige A. muß dann sofort verjagt werden; der Rückstand wird in W. aufgenommen, mit Ä. extrahiert, der Auszug mit Na_2CO_3 und $Na_2S_2O_3$ gewaschen. Der erhaltene β-Ketonsäureester ist unter möglichst niedrigem Druck zu rektifizieren. Ausbeute mit primären Alkyljodüren 75 bis 85 Proz., mit sekundären höchstens 50 bis 55 Proz. — Neue Acetessigester. *Isoamylacetessigester*, $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$, aus *synthetischem* Amyljodid ist bisher nicht bekannt. Bewegliche Fl. vom Sdp.$_{12}$ 114 bis 115°. $D^0_4 = 0{,}957$. *Sekundäroctylacetessigester*, $\frac{C_6H_{13}}{CH_3}{>}CH{-}CH(COCH_3){-}CO_2C_2H_5$, mit dem Jodür des Caprylalkohols aus Ricinusöl bereitet, ist eine etwas dickliche Fl. vom Sdp.$_{17}$ 152°. $D^0_4 = 0{,}944$. *S.*

A. Haller und F. March. Kondensation des Glycolbromacetins mit Acetessigestern und Acetondicarbonsäureestern[2]. — Während sich nach W. Traube und E. Lehmann[3] Äthylenoxyd mit Natriummethylenderivaten z. B. Natriummalonester, zu Carbobutyrolactonsäureester verbindet und Epichlorhydrin, sowie Epibromhydrin[4] sich ebenso verhalten, tritt bei Einw. von Glycolbromacetin auf derartige Na-Verbb. eine Substitution des Natriums durch $CH_2{-}CH_2{-}OCOCH_3$ ein. So entsteht

[1] Bull. soc. chim. [3] 31, 757—760. — [2] Compt. rend. 139, 99—101. — [3] Ber. 32, 720; 34, 1971 (1901); JB. f. 1899, S. 1004. — [4] Haller und March, Compt. rend. 136, 434; JB. f. 1903, S. 848. Vgl. Haller u. March, diesen JB., S. 970.

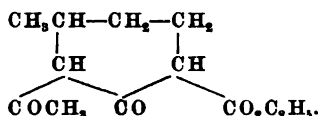
mit Natriumacetessigester *γ-Acetoxy-α-acetylbuttersäureester*, $CH_3-COO-CH_2.CH_2Br + NaCH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{CO_2R} = CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{CO_2R} + NaBr$. Mit Semicarbazid geben diese Ester ein und dasselbe bei 163° schm. Pyrazolon, das *3-Methyl-4-acetoxäthylpyrazolon-1-carbonsäureamid*, $CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{CO_2R} + H_2N-NH-CO-NH_2 = CH_3-COO-CH_2-CH_2-\overline{CH-CO-N(CONH_2)-N=C}-CH_3 + H_2O + HOR$. — Da die Gegenwart von AA. die Ausbeute sehr vermindert, wird zur Darst. des *γ-Acetoxy-α-acetylbuttersäuremethylesters*, $CH_3-CO_2-CH_2-CH_2-CH(COCH_3)CO_2CH_3$, 1 Mol. trockener Natriumacetessigsäuremethylester mit 1 Mol. Glycolbromacetin am Rückflußkühler einige Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, das neutrale Prod. in W. aufgenommen, mit Ä. erschöpft, der Ätherrückstand bei 15 mm fraktioniert. $Sdp._{12}$ 150 bis 153°. Ebenso wird erhalten *γ-Acetoxy-α-acetylbuttersäureäthylester*, $CH_3-CO_2-CH_2-CH_2-CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$, vom Sdp_{13}. 147 bis 150°. — *α-Acetoxyäthylacetondicarbonsäuremethylester*, $CH_3-CO_2-CH_2-CH_2-CH(CO_2-CH_3)-CO-CH_2-CO_2-CH_3$, wird analog durch einstündiges Erhitzen von Glycolbromacetin mit Acetondicarbonsäuremethylester auf 120° als ein Öl vom $Sdp._{20}$ 152 bis 155° erhalten. Ebenso der *Äthylester* vom $Sdp._{20}$ 162 bis 165°. In beiden Fällen entsteht ein kristallisiertes Nebenprod., nämlich der *Methyl-* bzw. *Äthylester der Dioxyphenylessigdicarbonsäure*, $C_6H(OH)_{(3,5)}(CH_2CO_2R)_{(1)}(COOR)_{2(?)}$, vom Smp. 143 bis 143,5° bzw. 98°. Der letztere ist bereits von Cornelius und Pechmann[1]) durch Einw. von Na auf Acetondicarbonsäureester erhalten worden. S.

Archie Cecil Osborn Hann und Arthur Lapworth. Optisch aktive Ester von β-Keton- und β-Aldehydsäuren. IV. Kondensation von Aldehyden mit Acetessigsäurementhylester[2]). — Die Kondensation wurde durch Zusatz einer organischen Base bewirkt. Dabei zeigte sich, daß auch genügend starke tertiäre Basen, z. B. *Trimethylamin* und *Tripropylamin*, brauchbar sind, so daß die Annahme von Zwischenprodd. bei der Rk.[3]) überflüssig ist. Das Kondensationsprod. des Esters mit *Formaldehyd* war nicht rein zu erhalten, *Acetaldehyd*, *n-* und *Isobutyraldehyd* lieferten in allen Fällen nur den Dimenthylester, *Propyl-* und *Benzaldehyd* außerdem auch das Monoderivat. *Äthylidenbisacetessigsäuredimenthylester*, $CH_3.CO.CH(COOC_{10}H_{19}).CH(CH_3).CH(COOC_{10}H_{19}).CO.CH_3$, feine Nadeln, Smp. 194 bis 196°, $[\alpha]_D = -24,9°$ (in Bzl.). *Propylidenacetessigsäurementhylester*, $CH_3.CH_2.CH:C(CO.CH_3).COOC_{10}H_{19}$, rechtwinkelige Platten, Smp. 84 bis 88°, $[\alpha]_D = -34,9°$. *Propylidenbisacetessigsäuredimenthylester*, $C_{31}H_{52}O_6$, Smp. 201 bis 207°, fast unl. in A., $[\alpha]_D = -26,9°$. *n-Butylidenbisacetessigsäuredimenthylester*, $C_{32}H_{54}O_6$, feine Nadeln, Smp. 184°, $[\alpha]_D = -16,8°$. Gibt in Chloroformlsg. mit HCl Kristalle vom Smp. 136,5 bis 137,5°, Zus. noch unbekannt. *Isobutylidenbisacetessigsäuredimenthylester*, $C_{32}H_{54}O_6$, Nadeln, bei 193° erweichend, Smp. 202°, $[\alpha]_D = 42,6°$ schwache Muta-

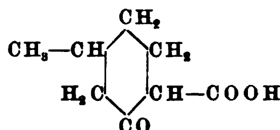
[1]) Ber. 19, 1448; JB. f. 1886, S. 1278; v. Pechmann und Wolman, Ber. 31, 2014; JB. f. 1898, S. 1991. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 46—56. — [3]) Vgl. Knoevenagel, Ber. 31, 2596; JB. f. 1898, S. 1808.

rotation. *Benzylidenacetessigsäurementhylester*, $C_{21}H_{28}O_3$, farblose, platte Nadeln oder sechsseitige Platten, Smp. 133 bis 134°, wl. in P. Ä., $[\alpha]_D = -10{,}0°$. *Benzylidenbisacetessigsäuredimenthylester*, $C_{35}H_{52}O_6$, feine Nadeln, wl. in A., Ä., P. Ä., Smp. 203 bis 206°, $[\alpha]_D = -30{,}4°$. Der Mangel an Mutarotation bei den ungesättigten Alkylidenacetessigsäurementhylestern ist auffällig, und auch das niedrige Drehungsvermögen überhaupt steht mit den gebräuchlichen Formeln im Widerspruch. *Fa.*

A. A. Solonina. Die Einwirkung des Natriumacetessigesters auf die Dibromide der Kohlenwasserstoffe[1]). — Vf. untersuchte folgende Dibromide: 1. Bei der Einw. von Na-Acetessigester auf *Dibrommethyltrimethylen (αγ-Dibrombutan)*, $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2Br$, welches durch Erhitzen von β-Butylenglycol mit PBr_3 in zugeschmolzenen Röhren dargestellt wurde, wurden durchsichtige, lange, prismatische Kristalle von der Zus. $C_{12}H_{18}O_4$, Smp. 34°, l. in A., Ä. und Bzl., unl. in W., erhalten. Die Struktur dieses Körpers ist aller Wahrscheinlichkeit nach:



Mit Phenylhydrazin scheint es nur eine flüssige Verb. zu geben, die sich schwer reinigen läßt, mit Semicarbazid scheint es nur beim Erwärmen zu reagieren. Die Formel des Esters wird dadurch bewiesen, daß er beim Verseifen mit $Ba(OH)_2$ eine Säure, $C_8H_{12}O_3$, Smp. 125°, l. in A., Ä., Chlf., schwerl. in kaltem Wasser, liefert, die mit der von Buchner[2]) beschriebenen Säure, der die Struktur



zukommt, identisch ist. Von der Säure wurde das *NH_4-Salz* und aus ihm das *Ag-Salz*, $C_8H_{11}O_3Ag$, weißer Niederschlag, schwer in kaltem W., leichter in heißem und in A. l., dargestellt. — 2. Aus *Isobutylendibromid (αβ-Dibrom-β-methylpropan)* und Na-Acetessigester entstand das Isocrotylbromid, Sdp. 90 bis 91,5°, nach dem Schema: $(CH_3)_2C.Br-CH_2Br = HBr + (CH_3)_2C=CHBr$. — 3. Ebenso aus *Pseudobutylenbromid (β-Butylenbromid)* und Na-Acetessigester das ungesättigte Monobromid, C_4H_7Br, nach dem Schema: $CH_3CHBr.CHBr.CH_3 = CH_3C.Br=CH.CH_3 + HBr$, wobei sich wahrscheinlich die beiden geometrischen Isomeren bilden: das cis-Isomere $\begin{array}{c} CH_3CBr \\ \| \\ CH_3CH \end{array}$, Sdp. 83,5 bis 84,5°, und das trans-Isomere, $\begin{array}{c} CH_3C.Br \\ \| \\ H.C.CH_3 \end{array}$, Sdp. 92 bis 93°. — 4. Aus *Dibrom-β-gem-dimethyltrimethylen*, $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$, und Na-Acetessigester entsteht der Ester $C_{11}H_{18}O_3$, Sdp. 232 bis 235°, $Sdp._{12}$ 120

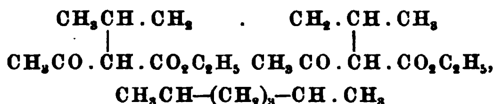
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 947—988, 1209—1244. — [2]) Ber. 31, 2241; JB. f. 1898, S. 1805.

bis 122°, d_0^0 0,98672, welcher zuerst von Ipatjew[1]) dargestellt worden ist und welcher sich nach der Rk. bildet: $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br—HBr = (CH_3)_2C{=}CH.CH_2Br$; $(CH_3)_2C:CH—CH_2Br + \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{C_2H_5CO_2}{>}CHNa = NaBr + (CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH(COCH_3).CO_2C_2H_5$. Außerdem bildet sich ein bisubstituierter Acetessigester, $C_{16}H_{26}O_3$, Sdp. 280 bis 290°, $Sdp._{18}$ 140 bis 149°, nach der Gleichung: $2(CH_3)_2C{=}CH.CH_2Br + 2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO}{C_2H_5CO_2}{>}CHNa = 2NaBr + CH_3CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + [(CH_3)_2C{=}CH.CH_2]_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH_3}{CO_2C_2H_5}$. Bei der Verseifung mit KOH gab dieser sowohl ein *Keton*, $[(CH_3)_2C{=}CH.CH_2]_2CH.CO.CH_3$, Sdp. 230°, welches ein *Semicarbazon* liefert, das bei 81° zu schm. beginnt und erst bei 130° gänzlich schm., schwerl. in W. und P.Ä., ll. in Methylalkohol, als auch eine Säure, $[(CH_3)_2C:CH.CH_2]_2CH.COOH$, $Sdp._{13}$ 121 bis 131°, von der ein NH_4-Salz und ein Ag-Salz, $C_{12}H_{19}O_2Ag$, weißer Niederschlag, schwerl. in W., leichter in A., erhalten wurden. Auf Grund der Bestimmung der Molekularrefraktion und der magnetischen Ablenkung der Polarisationsebene muß man für den frisch bereiteten Ester, $C_{11}H_{18}O_3$, die Enolform annehmen. — 5. Aus *Trimethyläthylenbromid (βγ-Dibrom-β-methylbutan)* wird bei der Einw. von Na-Acetessigester hauptsächlich nur HBr abgespalten nach der Rk. $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3 = HBr + (CH_3)_2C{=}CBr.CH_3$. Nur in untergeordneten Mengen bilden sich Additionsprodd. von Acetessigester, welche *Br* enthalten. — 6. Aus *Trimethyltrimethylenbromid (δβ-Dibrom-β-methylpentan)*, $C_6H_{12}Br_2$, $Sdp._{13}$ 78 bis 79°, d_0^0 1,58212, $d_0^{17,8}$ 1,55848, $n_D = 1,49863$, welches aus Dimethylallylcarbinol und HBr erhalten wurde und dem die Struktur $(CH_3)_2CBr.CH_2.CHBr.CH_3$ zugeschrieben werden muß, weil es mit KOH den Ester $(CH_3)_2C{=}CH.CH.(OC_2H_5).CH_3$, Sdp. 124 bis 130°, d_0^0 0,80711, $d_0^{19,4}$ 0,79131, $n_D = 1,41768$, liefert, entsteht bei der Einw. von Na-Acetessigester hauptsächlich der Ester $(CH_3)_2C{=}CH—CH(CH_3)—CH(COCH_3)(CO_2C_2H_5)$, Sdp. 234 bis 238°, $Sdp._{16}$ 120 bis 125°, d_0^0 0,99395, d_0^{19} 0,97712, $n_D = 1,45631$, dem auf Grund der Bestimmung der Molekularrefraktion und der magnetischen Ablenkung der Polarisationsebene die Ketonformel zugeschrieben werden muß. Bei der Verseifung durch $Ba(OH)_2$ gibt der Ester hauptsächlich das *Keton*, $(CH_3)_2C{=}CH.CH(CH_3).CH_2.CO.CH_3$, das, zwischen 178 bis 197° destillierend, seinerseits ein amorphes *Semicarbazon*, $(CH_3)_2C{=}CH(CH_3)CH.CH_2.(CH_3)C{=}N.NH.CONH_2$, Smp. 140°, liefert. Daneben bildete sich in geringer Menge die *Säure* $(CH_3)_2C{=}CH.CH(CH_3).CH_2COOH$, deren Ag-Salz, $C_8H_{13}O_2Ag$, käsiger Niederschlag, analysiert wurde. Die Säure ist durch Dehydracetsäure verunreinigt. — 7. Aus *2,5-Dibromhexan (βε-Dibromhexan)*, $CH_3CHBr(CH_2)_2CHBr.CH_3$, Smp. 38 bis 39°, das aus Diallyl beim Einleiten von HBr erhalten wurde (beim Zusatz von einer 40%igen HBr-Lsg. in Essigsäure zu Diallyl wurde ein Gemisch von 1,5- und 1,6-Dibromhexan erhalten), entsteht bei der Einw. von Na-Acetessigester ein Gemisch der Ester

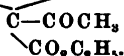
---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 150.

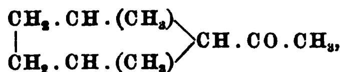
$C_{18}H_{30}O_6$ und $C_{12}H_{20}O_3$. Ersterer überwiegt in der Fraktion Sdp.$_{14}$ 120 bis 125°, letzterer in der Fraktion Sdp.$_{14}$ 125 bis 130°. Der erstere hat die Struktur



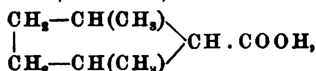
der letztere



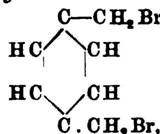
Bei der Spaltung mit KOH wurde aus dem Ester $C_{12}H_{20}O_3$ ein *Keton*,



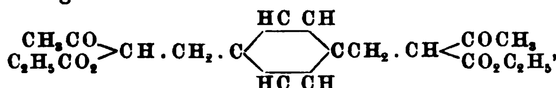
Sdp. 178 bis 182°, $n_D = 1{,}43279$, welches ein *Semicarbazon*, Smp. 124 bis 125°, ll. in Bzl., liefert, erhalten, und eine *Säure*,



Smp. 71°, glänzende Täfelchen, ll. in A. und Ä., in kaltem W. schwerl., deren *Ag-Salz*, $C_8H_{13}O_2Ag$, analysiert wurde und gut auf die Formel stimmte. Dieselbe Säure wurde erhalten, als das flüssige Dibromhexan, Sdp.$_{13-14}$ 94°, welches nach dem Abfiltrieren des festen Dibromhexans zurückbleibt und sich nach Mohr[1]) vom festen Isomeren nur sterisch unterscheidet, auf Na-Acetessigester einwirkte und das Prod. der Rk. mit KOH verseift wurde. — 8. Das *gem-Diäthyltrimethylendibromid (αγ-Dibrom-γ-äthylpentan)*, $(C_2H_5)_2CBr.CH_2.CH_2Br$, liefert bei der Einw. von Na-Acetessigester hauptsächlich den Ester $C_{13}H_{22}O_3$, Sdp.$_{14}$ 142 bis 147°, d_0^0 0,9854, $d_0^{16,8}$ 0,9713, $n_D = 1{,}45351$, nach den Gleichungen: $(C_2H_5)_2CBr.CH_2.CH_2Br = HBr + (C_2H_5)_2C:CH.CH_2Br$; $(C_2H_5)_2C:CH.CH_2Br + CH_3CO.CHNa.CO_2C_2H_5 = NaBr + (C_2H_5)_2C:CH.CH_2.CH(COCH_3).CO_2C_2H_5$. Die Bestimmung der Molekularrefraktion und der magnetischen Drehung der Polarisationsebene sprechen für die Ketonformel des Esters, ebenso wie die Rk. des Esters mit Phenylhydrazin. Bei der Spaltung mit $Ba(OH)_2$ bildet sich hauptsächlich das *Keton*, $(C_2H_5)_2C{=}CH.CH_2.CO.CH_3$, Sdp. 195 bis 200°. Nur in geringen Mengen entsteht dabei die *Säure*, $(C_2H_5)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.COOH$, die flüssig war und deren Ag-Salz analysiert wurde. — 9. Aus *Tolylendibromid (1,4-Dibrommethylbenzol)* (soll wahrscheinlich heißen *p-Xylylenbromid. Ref.*)

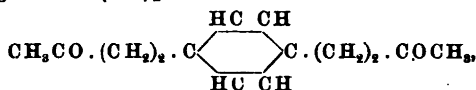


mit Na-Acetessigester wurde der Ester

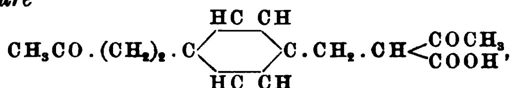


[1]) Ber. 34, 2580.

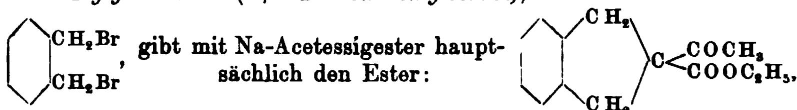
Smp. 62,5°, feine Nadeln, ll. in Ä., Chlf. und heißem A., erhalten. Bei der Verseifung mit $Ba(OH)_2$ entsteht das *Keton*,



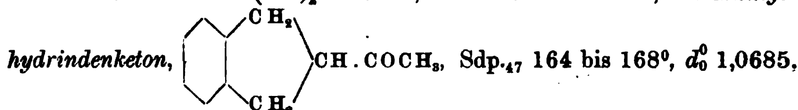
glänzende Täfelchen, Smp. 53 bis 54°, ll. in A., Ä. und Bzl. Es gibt ein *Semicarbazon*, $C_{16}N_6H_{24}O_2$, amorphe Masse, Smp. 209°, schwerl. in W., A. und Ä. Beim Verseifen mit KOH entsteht neben dem Diketon noch die *Säure*



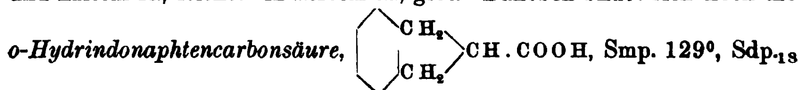
Smp. 206°, welche ein NH_4- und ein *Ag-Salz*, $C_{15}H_{17}O_4Ag$, liefert. — 10. *o-Xylylenbromid (1,2-Dibrommethylbenzol)*,



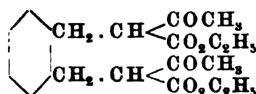
Sdp.$_{13}$ 185 bis 190°, d_0^0 1,122666, $d_0^{19,2}$ 1,106205, $n_D = 1,51144$. Beim Verseifen mit $Ba(OH)_2$ entsteht, wie zu erwarten war, das *Methylhydrindenketon*,



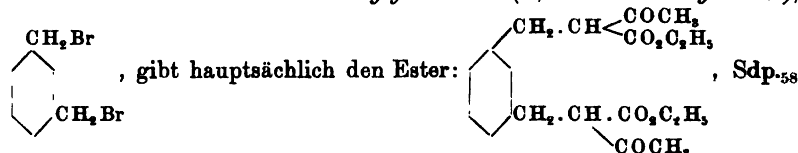
$d_0^{17,5}$ 1,0546, $n_D = 1,5332$, welches ein *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}OH_3$, seidenartige Nadeln, Smp. 178° (bei 170° wird es gelb), schwerl. in W., Ä. und kaltem A., leichter in heißem A., gibt. Daneben bildet sich noch die *o-Hydrindonaphtencarbonsäure*,



182 bis 192°, deren Ag-Salz, $C_{10}H_9O_2Ag$, aus dem NH_4-Salz erhalten wurde. Beim Verseifen der höhersiedenden Fraktionen des Esters, die zwischen 222 bis 283° bei 13 mm übergehen, wurden Prodd. erhalten, die auf die Bildung eines zweiten Esters von der Konstitution



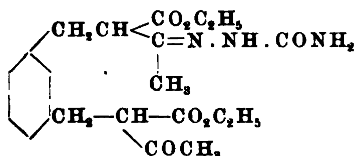
schließen lassen. — 11. Das *m-Xylylenbromid (1,3-Dibrommethylbenzol)*,



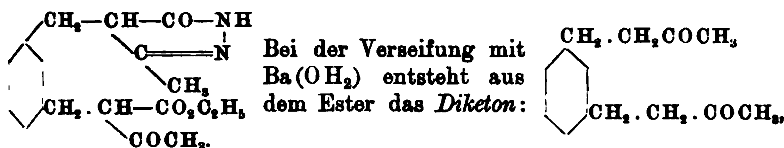
251 bis 255°, d_0^0 1,107871, $d_0^{16,8}$ 1,09385, $n_D^{21°} = 1,49497$, während nach Ephraim[1]) dieser Ester sich auch bei 18 mm nicht destillieren

[1]) Ber. **34**, 2790.

läßt. Mit Semicarbazid vereinigt sich der Ester in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen während 4 Std. auf dem Wasserbade. Es entstand dabei ein Körper $C_{18}H_{22}N_2O_4$, Smp. 230° (unter Zers.), schwerl. in kaltem A., Ä. und m-Xylol. Diese Verb. entstand wahrscheinlich folgendermaßen. Zuerst bildete sich das Monosemicarbazon,



aus dem darauf das Urethan, $NH_2CO.OC_2H_5$, abgespalten wird, wobei die Verb. entsteht:



Bei der Verseifung mit $Ba(OH_2)$ entsteht aus dem Ester das *Diketon*:

Sdp.₂₃ 202 bis 207°, n_D^{20} 1,50702, dessen *Semicarbazon*, $C_{16}H_{24}N_6O_2$, Smp. 184° (unter Zers.), wahrscheinlich durch das Monosemicarbazon, $C_{15}H_{21}O_2N_3$, verunreinigt ist. Außer dem Ester wurde noch in den Verseifungsprodukten durch $Ba(OH)_2$ eine *Säure*, $C_6H_4(CH_2CH_2COOH)_2$ [CH₂CH₂COOH / CH₂CH₂COOH,] Smp. 143°, unl. in kaltem W., etwas besser in heißem und ll. in A. und Ä., isoliert, welche also mit der von Kipping[1]) erhaltenen m-Phenylendipropionsäure identisch ist. — *Eine neue qualitative Rk. auf Ketone.* E. und H. Erdmann[2]) haben gezeigt, daß man in der Pyrrolrk. den mit HCl getränkten Fichtenspan durch ein Gemisch von Vanillin und HCl ersetzen kann, da im Fichtenspan die Färbung durch die Aldehydgruppe bedingt ist. Sie zeigten, daß diese Rk. nicht nur das Pyrrol und seine Derivate, sondern auch das Methylheptenon liefert. Wie Vf. fand, geben alle von ihm in dieser Abhandlung dargestellten Ketone dieselbe Rk. mit Vanillin und HCl, indem zuerst eine purpur- oder kirschrote Färbung auftritt, welche später (schneller beim Erwärmen) in eine tiefgrüne oder tiefblaue übergeht. Beim Versetzen mit W. oder A. verschwindet die Färbung nicht, wird aber dem Grade der Verdünnung entsprechend schwächer. Diese Rk. geben noch folgende Ketone: Aceton, Methylpropylketon, Dipropylketon, Diäthylketon, Phoron, Benzylidenaceton und Campher. Die festen Ketone müssen zuerst mit dem Vanillin zusammengeschmolzen werden. Die HCl muß konz. sein. Vf. verwendete HCl, D. 1,19. — Am Schluß werden die Ergebnisse der Untersuchung rekapituliert. *Lw.*

René Locquin. Über einige Homologe des Butyryl- und Isovalerylessigesters[3]). — Nach der auf S. 958 besprochenen Methode hat

[1]) Ber. 21, 37; JB. f. 1888, S. 868. — [2]) Ber. 32, 1218; JB. f. 1899, S. 2057. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 593—595.

Vf. folgende Ester dargestellt. 1. *Äthylbutyrylessigsäureäthylester*, $CH_3(CH_2)_2CO{-}CH(C_2H_5){-}CO_2C_2H_5$, Sdp.$_{13}$ 106 bis 107°, $D^0_4 = 0{,}971$, ist schwer von dem gleichzeitig entstehenden Äthylacetessigester zu trennen. Mit Hydrazin gibt er zwei Pyrazolone, die durch fraktionierte Kristallisation trennbar sind, nämlich *Methyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5*, welches auch aus Äthylacetessigsäureester erhalten wird, und *Propyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5*, dem Äthylbutyrylacetat entsprechend. Das erste kristallisiert aus A. in glänzenden Blättchen, die bei 190 bis 191° unter Zers. schm., fast unl. in sd. Bzl., wl. in Ä., l. in sd. W. Das zweite, aus verd. A. in glänzenden Blättchen vom konstanten Smp. 162° kristallisierend, ist wl. in Bzl. und W., zieml. l. in Ä. 2. *Propylbutyrylessigsäureäthylester*, $CH_3{-}(CH_2)_2{-}CO{-}CH(C_3H_7)CO_2C_2H_5$, Sdp.$_{10}$ 112 bis 113°. $D^0_4 = 0{,}958$. Das entsprechende *Dipropyl-3, 4-pyrazolon-5* bildet sich nur schwer und bleibt schmierig; es sd. bei 190 bis 200° (14 mm) und erstarrt nach einiger Zeit. 3. *Isopropylbutyrylessigsäureäthylester* wird in schlechter Ausbeute erhalten. Es sd. gegen 111° (14 mm). $D^0_4 = 0{,}962$. Das *Propyl-3-isopropyl-4-pyrazolon-5* konnte nicht hinreichend gereinigt werden; es schm. bei 131°. 4. *Sekundärcaprylbutyrylessigsäureäthylester*, $CH_3{-}(CH_2)_2{-}CO{-}CH\left({-}CH{<}{CH_3 \atop C_6H_{13}}\right){-}CO_2C_2H_5$; Sdp.$_{16}$ 166°. $D^0_4 = 0{,}934$. Das zugehörige Pyrazolon bleibt flüssig und sd. gegen 270° (30 mm) unter partieller Zers. 5. *Äthylisovalerylessigsäureäthylester*, $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2CO{-}CH(C_2H_5){-}CO_2C_2H_5$. Ausbeute 84 bis 85 Proz. der theoretischen. Sdp.$_{11}$ 101 bis 108°. $D^0_4 = 0{,}959$. Das entsprechende *Isobutyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5* scheidet sich aus verd. A. in feinen, bei 104 bis 105° schmelzenden Nadeln von der Zus. $C_9H_{16}N_2O + {}^1/_2 H_2O$ aus, ziemlich l. in Ä. S.

René Locquin. Über einige Homologe des Caproyl- und Isocaproylessigesters[1]). — Die Darst. geschah nach der auf S. 958 besprochenen Methode. 1. *Methylcaproylessigsäureäthylester*, $CH_3{-}(CH_2)_4{-}CO{-}CH(CH_3)CO_2C_2H_5$, Sdp.$_{12}$ 128 bis 129°. $D^0_4 = 0{,}963$. Das zugehörige *Amyl-3-methyl-4-pyrazolon-5* kristallisiert aus sd. Bzl. oder verd. A. in glänzenden Tafeln vom Smp. 161° (korr. 164 bis 165°). 2. *Äthylcaproylessigsäureäthylester*, $CH_3(CH_2)_4CO{-}CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, Sdp.$_{13}$ 128 bis 129°. $D^0_4 = 0{,}932$. Rötet $FeCl_3$-Lsg. nur in der Wärme. Das *Amyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5* kristallisiert aus sd. Bzl. in glänzenden Blättchen vom Smp. 136° (korr. 138 bis 139°), unl. in W. 3. *Sekundärcaprylcaproylessigsäureäthylester*, $CH_3(CH_2)_4COCH\left(CH{<}{CH_3 \atop C_6H_{13}}\right){-}CO_2C_2H_5$. Sdp.$_{11}$ 183 bis 184°. $D^0_4 = 0{,}925$. Färbt eine alkoh. Lsg. von $FeCl_3$ kaum violett, eine wäss. (in der er unlöslich ist) nicht. Die Ausbeute beträgt nur 27 bis 30 Proz., entsprechend der sekundären Natur des angewendeten Capryljodids. In den niedriger siedenden Fraktionen finden sich verschiedene Nebenprodd.: *Caprylen*, *Capronsäureäthylester*, *Methylamylketon*, *Sekundärcaprylacetessigester* (Sdp.$_{12}$ 147°; gibt ein grünes *Kupfersalz* und ein bei 135° schm. Pyrazolon) und *Caproylessigsäureester*, $CH_3{-}(CH_2)_4{-}CO{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5$, vom Sdp.$_{20}$ 116

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 595—599.

bis 117°. Das zugehörige *Amyl-3-pyrazolon-5* schm. bei 195°. Das Methylamylketon gibt ein Semicarbazon vom Smp. 122°. Die freie Caproylessigsäure ist fest, in W. unlöslich und ziemlich beständig. Kristallisiert beim Abkühlen ihrer Lsg. in P. Ä. durch Eis und Salz in glänzenden, bei 73 bis 74° unter CO_2-Entw. schm. Blättchen. — *C-Isocaproylacetessigester*, $C_5H_{11}CO{-}CH(COCH_3){-}CO_2C_2H_5$, ist noch nicht beschrieben. Er wurde aus dem Chlorid der Isocapronsäure (aus Gärungsamylcyanid) und Natriumacetessigester dargestellt. Sdp.$_{13}$ 133 bis 134°. $D_4^0 = 1{,}032$. Methyljodid erzeugt daraus den *4-Methylisocaproylessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, vom Sdp.$_{13}$ 117 bis 118° und $D_4^0 = 0{,}961$. Das entsprechende *Isoamyl-3-methyl-4-pyrazolon-5* krist. aus wäss. A. in Blättchen vom Smp. 173 bis 174° (korr. 177 bis 178° [1]) ziemlich l. in Ä. und in Bzl. *S.*

Henry J. Horstman Fenton. Halbaldehyd der Mesoxalsäure [2]). — Die Oxydation der *Dihydroxymaleïnsäure* zum *Halbaldehyd der Mesoxalsäure*, COOH.CO.CHO, erfolgt besser als durch Ferrisalze durch $HgCl_2$ bei ungefähr 40°. Erhitzt man eine Lsg. des Halbaldehyds mit Harnstoff und HCl, so entsteht unter CO_2-Abspaltung in guter Ausbeute *Glycoluril*, $C_4H_6N_4O_2$. Eine bis jetzt nicht bekannte Farbenrk. des letzteren ist folgende: Bringt man es mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbade zur Trockne, so löst sich der weiße Rückstand in wäss. NaOH mit blauvioletter Farbe, welche sich auf Zusatz von NaOCl in Purpurrot verwandelt. *Fa.*

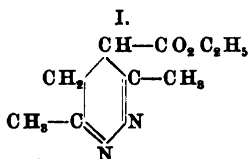
L. Bouveault und A. Wahl. Darstellung der $\alpha\beta$-Diketonsäureester [3]). — Läßt man Stickstoffperoxyd über festen Isonitrosoacetessigester streichen und destilliert das Prod. nachher im Vakuum, so erhält man neben unverändertem Oxim und Bisanhydronitroessigsäureäthylester, dessen Amid bei 253° schm., ein gelbes Öl. Dasselbe Öl entsteht auch bei der Einw. nitroser Gase auf Acetessigester. Die besten Ausbeuten erhält man bei der Einw. nitroser Gase auf Acetessigester in Essigsäureanhydridlsg. Das gelbe Öl ist der *Diketobuttersäureäthylester*, $CH_3.CO.CO.CO_2C_2H_5$, Sdp.$_{13}$ 70°, welcher sich unter Erwärmung mit H_2O verbindet; das Hydrat, $CH_3.CO.CO.CO_2C_2H_5 + {}^1/_2H_2O$, kristallisiert aus Ä. und schm. bei 120°. Das Monophenylhydrazon dieser Verb. schm. bei 102 bis 103°. Das Hydrat haben Sachs und Wolff wohl schon in Händen gehabt, welche es durch Verseifung der Verb. zwischen Nitrosodimethylanilin und Acetessigester erhielten. Allerdings haben jene Autoren den Smp. 88° statt 120° angegeben. — Analog wird dargestellt der *Diketobuttersäureisobutylester*, Sdp.$_{18}$ 96 bis 100°, sein Hydrat, $C_8H_{12}O_4 + {}^1/_2H_2O$, Smp. 96°, sein Disemicarbazon, Smp. 254 bis 255°, und sein Monophenylhydrazon, Smp. 98 bis 99°. *Fro.*

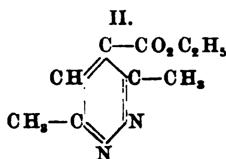
G. Korschun. Die Einwirkung von Hydrazin auf Diacetopropionsäureester [4]). — Vermischt man $\alpha\beta$-Diacetopropionsäureester (Acetonyl-

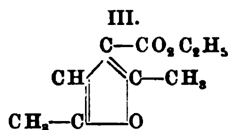
---

[1]) Die in dieser und der vorigen Abhandlung von Locquin angegebenen Smpp. sind auf dem Quecksilberbade bestimmt und erfahren durch die (oben nicht immer angegebene) Korrektion eine Erhöhung um mehrere Grade. — [2]) Chem. News **90**, 155. — [3]) Compt. rend. **138**, 1221—1223. — [4]) Ber. **37**, 2183—2192; vgl. Borsche u. Spaunagel, Ann. Chem. **331**, 298.

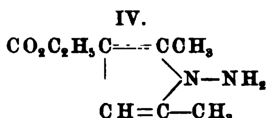
acetessigester), $CH_3-CO-CH_2-CH(COCH_3)-COOC_2H_5$ [1]), mit einem kleinen Überschuß von 1 Mol. Hydrazinhydrat in so viel absolutem A., als zur vollständigen Lsg. nötig ist, so tritt eine energische Rk. ein, wobei sich die Fl. bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich der schon von Bülow [2]) und C. Paal und J. Ubber [3]) durch partielle Verseifung des Dicarbonsäureesters gewonnene *3, 6 - Dimethyl - 4, 5 - dihydropyridazin - 4 - monocarbonsäureester* (I) in Kristallen aus, während *1, 4 - Dimethylfuran - 2 - monocarbonsäureester* (III) nebst einem anderen neutralen Prod. (s. weiter unten) in Lsg. bleibt. Die Verb. I schm. bei 108 bis 110° oder bei anfangs schnellem, zuletzt langsamem Erhitzen vollständig bei 108°. Sie ist eine so schwache Base, daß sie auch aus schwach salzsaurer Lsg. in Ä. übergeht. Durch überschüssiges Hydrazin wird dieselbe Verb. erhalten. Salpetrige Säure oxydiert sie zu dem ebenfalls schon von Paal und Ubber erhaltenen *3, 6 - Dimethylpyridazin - 4 - monocarbonsäureester* (II) vom Smp. 55°.

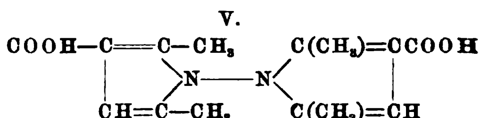






Man kann die Darst. dieses Esters mit der der oben genannten neutralen Prodd. verbinden, indem man das alkoh. Filtrat vom Dihydroester durch Abdest. vom größten Teil des A. befreit, mit etwas W. verd., mit Essigsäure ansäuert, dann allmählich eine konz. Lsg. von überschüssigem $NaNO_3$ einträgt. Darauf wird mit W. verd., etwas HCl zugefügt und mit Ä. extrahiert, der die neutralen Prodd. nebst unverändertem Dihydroester aufnimmt. Die wäss. Lsg. wird mit Na_2CO_3 alkalisiert und mit Ä. geschüttelt, der den bei 55° schm. Ester aufnimmt. Der Rückstand der ersten äth. Lsg. gibt bei fraktionierter Dest. unter 12 mm Druck zuerst (bei 125 bis 140°) den *Dimethylfurancarbonsäureester*, durch dessen Verseifung die bei 135 bis 136° schm. *1, 4-Dimethylfuran-2-carbonsäure*, $C_7H_8O_3$, gewonnen wird, dann (bei 170 bis 175°) den unverändert gebliebenen Dihydroester, endlich (bis 300°) ein dickes gelbes Öl, das zu einer zähen, halbdurchsichtigen Masse erstarrt. Durch Kochen derselben mit alkoh. Kalilauge wird eine hochmolekulare *Säure* (V), $C_{14}H_{16}N_2O_4$, *1-Bis-2,5-dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure* (?), erhalten, die aus dem in der Mutterlauge des Dimethyldihydropyridazinesters eventuell enthaltenen Amidopyrrolderivat (IV [4]) durch die salpetrige Säure entstanden sein könnte.



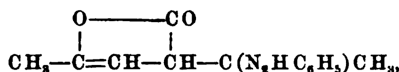


Die Säure ist in den üblichen Lösungsmitteln, außer W. und P. Ä., mehr oder weniger ll. und schm. erst oberhalb des Sdp. der Schwefelsäure

[1]) Dargestellt nach Ossipoff u. Korschun, JB. f. 1903, S. 1635. — [2]) Ber. 35, 4313 (1902). — [3]) Ber. 36, 501; JB. f. 1903, S. 1754. — [4]) Siehe weiter unten.

unter Zers. — In eisessigsaurer Lsg. wird Diacetopropionsäureester durch Hydrazinhydrat vollständig verharzt. Die Rk. verläuft aber ganz glatt, wenn man essigsaures Hydrazin auf eine alkoh. Lsg. des Esters einw. läßt. Das Prod. kristallisiert aus Ligroin in Kristallen vom Smp. 87 bis 88° und der Zus. $C_9H_{14}N_2O_2$ und ist vielleicht *1-Amido-2,5-dimethylpyrrol-3-monocarbonsäureester* (siehe oben IV). Die Verb. unterscheidet sich von dem isomeren Dimethyldihydropyridazinester sehr durch ihre Beständigkeit gegen Luftsauerstoff. Sie ist sll. in den üblichen Solventien, außer W. und kaltem P.Ä. Aus wäss. Lsgg. läßt sie sich aussalzen, aus alkoh. wird sie durch Alkalien ausgeschieden. Sie löst sich nur in nicht zu verd. Mineralsäuren. *S.*

G. Korschun. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester[1]. — Selbst der unter vermindertem Druck dest., von seiner Darst. aus Chloraceton her immer noch etwas chlorhaltige Diacetopropionsäureester wird in alkoh. Lsg. durch Phenylhydrazin stark verharzt. In äth. Lsg. verläuft aber die Rk. ganz glatt und liefert das *Diphenylhydrazon des Diacetopropionsäureesters*, $CH_3{-}C(N_2HC_6H_5){-}CH_2{-}CH(CO_2C_2H_5){-}C(N_2HC_6H_5){-}CH_3$. Dasselbe scheidet sich in Kristallen aus neben etwas salzsaurem Phenylhydrazin[2], welches man durch Waschen mit sd. W. entfernt; dann wird das Hydrazon aus A. kristallisiert. Es beginnt bei 130°, sich zu zers., ist sll. in Aceton und Essigester, l. in Chlf. und Bzl., schwer in kaltem A. und sd. Ligroin, unl. in Ä. und P.Ä. Durch Säuren wird es zers. — Wenn man den Diacetopropionsäureester durch Behandlung mit einer kleinen Menge Phenylhydrazin in Ä., Abfiltrieren vom Niederschlage, Verdunsten des Ä. und Fraktionieren des Rückstandes unter Minderdruck von der chlorhaltigen Verunreinigung befreit, so tritt auch in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin keine Verharzung ein, sondern es scheidet sich das oben beschriebene Dihydrazon aus; das Filtrat hinterläßt beim Verdunsten ein harziges, schwarzes Öl, welches vielleicht das Monohydrazon enthält; denn es gibt beim Kochen mit alkoh. Kali, Reinigen der verd. Lsg. durch Schütteln mit Ä. von harzigen Substanzen und Ansäuern mit HCl eine anfangs ölige, bald erstarrende *Säure*, $C_{13}H_{14}N_2O_2$, deren Ester aus dem Diacetopropionsäureester nach der Gleichung: $C_9H_{14}O_4 + NH_2{-}NHC_6H_5 = C_{15}H_{18}N_2O_2 + 2\,H_2O$ entstanden sein kann. Sie schm. unter Zers. bei 210°, zers. sich bei langsamem Erhitzen schon über 193°, ist ll. in Essigester, Aceton und A., schwer in sd. Chlf. und Bzl., unl. in Ä. und P.Ä. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_{15}N_2O_3Ag + H_2O$ (bei 110° wasserfrei), entspricht dagegen der Formel $C_{13}H_{16}N_2O_3$, so daß die ursprüngliche Säure vielleicht ein Lacton,



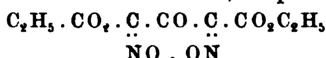
ist[3]. Dieselbe Säure entsteht in viel besserer Ausbeute bei Einw. von überschüssigem essigsauren Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester in A., während in Eisessig totale Verharzung eintritt. *S.*

---

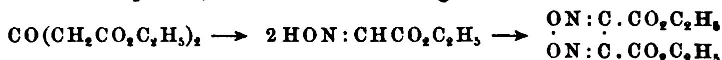
[1]) Ber. 37, 2192—2195; vgl. Borsche u. Spannagel, Ann. Chem. 331, 315. — [2]) Die HCl stammt aus den chlorhaltigen Verunreinigungen. — [3]) Die allgemeinen Schlußfolgerungen sind in der im vorigen Referat besprochenen Abhandlung enthalten.

L. J. Simon. Über ein Produkt der freiwilligen Veränderung des Oxalessigesters[1]). — Einige Zeit aufbewahrter *Oxalessigester* wird durch kleine Mengen Alkali in der Kälte violett gefärbt. Noch sicherer gelingt die Rk. mit Alkalisalzen schwacher Säuren (Borsäure, Ameisensäure), selbst mit größeren Mengen und in der Siedehitze. Die Färbung verschwindet allmählich wieder. Frischer Ester zeigt sie nicht. Beim Forschen nach der Ursache dieser Färbung fand Vf., daß Oxalessigester durch Erwärmen mit wasserfreiem $ZnCl_2$ ein sirupöses Kondensationsprod. gibt, das die Zus. von 2 Moll. Oxalessigester — 1 Mol. A. besitzt., nicht mehr das Verhalten des ersteren zeigt, mit Ausnahme der Rotfärbung alkoh. $FeCl_3$-Lsg. und der sauren Rk. gegenüber Phenolphtaleïn. Dieses Prod. gibt mit Alkali eine rote Färbung, die allmählich in Violett übergeht und durch Säuren blau wird. Die Rk. tritt schon mit einigen Tropfen einer 0,4%igen alkoh. Lsg. des Kondensationsprod. ein. Aus der stark sauren Lsg. geht der farbige Körper in Ä. über. Der äth. Auszug ist nur schwach gefärbt, färbt sich aber stark in Berührung mit W.; er hinterläßt beim Verdunsten einen öligen Rückstand, der nicht nur durch alkalische Substanzen, sondern schon durch W. oder A. blau gefärbt wird, aber nicht analysenrein zu gewinnen war. Vf. glaubt, daß die Rk. auf ein Dioxychinon zurückzuführen sei, das sich aus obigem Kondensationsprod. durch nochmaligen Austritt von 1 Mol. Alkohol bilden könnte. *S.*

C. Ulpiani und L. Bernardini. Einwirkung von Salpetersäure auf Acetondicarbonsäure[2]). — Henry und Peckmann haben durch Einwirkung von roter rauchender HNO_3 auf Acetondicarbonsäure das Peroxyd des Dinitrosodicarbonsäureesters, Smp. 116°,



erhalten. Vff. verwenden eine weniger gefärbte HNO_3, arbeiten unter Wasserkühlung und erhalten so neben jenem Peroxyd einen mit Dampf flüchtigen Körper, welchen bereits Kramer und Propper aus Acetessigester und rauchender HNO_3 erhalten haben, nämlich das *Peroxyd des Oximidoessigesters*, welches nach dem folgenden Schema entstehen soll:



Dieses ölige Peroxyd liefert mit NH_3 eine *Verb.*, *$(CNHO)_n$*, Smp. 216°, welche bereits durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Ammoniumfulminurat und auf Nitromalonamid erhalten worden ist. Die Untersuchung der letzteren Verb. soll fortgesetzt werden. *Fro.*

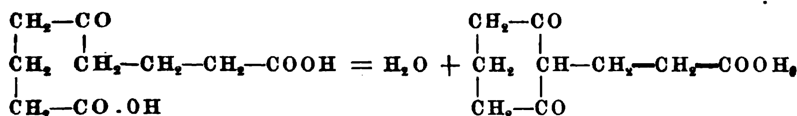
A. Haller und F. March. Über neue Synthesen mittels Molekülen, welche die mit einem oder zwei negativen Radikalen verbundene Methylengruppe enthalten. II. Einwirkung des Epichlorhydrins auf die Natriumacetondicarbonsäureester[3]). — Der Inhalt der Abhandlung ist bereits im vorigen Jahrgang[4]) mitgeteilt. Nachzutragen ist der Smp.

---

[1]) Compt. rend. 139, 1505—1508. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 13, II, 331—335. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 440—448. — [4]) JB. f. 1903, S. 848, 848—849. Daselbst ist auf S. 848, Mitte, statt Ca-Salze zu lesen Cu-Salze und auf S. 849 in der Konstitutionsformel III die Gruppe $C_2H_5O_2C—CH_2—$ zu streichen.

94 bis 95° des bisher nicht beschriebenen, von den Vff. dargestellten *Semicarbazons des Acetondicarbonsäureäthylesters*, $C_{10}H_{17}N_3O_5$, das aus sd. A. beim Erkalten kristallisiert. *S.*

H. v. Pechmann und K. V. Sidgwick. Über Acetondipropionsäure und ihre Derivate[1]). — *Acetondicarbonsäureester* eignet sich zu Synthesen noch mehr als Acetessigester, weil er 4 bewegliche H-Atome enthält. Mit β-Jodpropionsäureester in Ggw. von $NaOC_2H_5$ kondensiert er sich zum *Tetraäthylester der 5-Nonanon-1,9-disäure-4,6-dimethylsäure*, $CO[CH(CO_2C_2H_5)-CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5]_2$, einer Fl. vom Sdp.$_{12}$ 220 bis 230° (unter starker Zers.), die sich in Alkali mit gelber Farbe löst, durch Säuren wieder gefällt wird und mit $FeCl_3$ nur in alkoh. Lsg. eine (kirschrote) Färbung gibt. Beim Kochen mit rauchender HCl entsteht hieraus *Acetondipropionsäure*, $CO(CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H)_2$. Diese fällt aus ihrer Lsg. in Chlf. durch Ligroin als weißes Kristallmehl; aus W. kristallisiert sie in Krusten und kleinen Warzen vom Smp. 101 bis 102°, sll. in W., ll. in A. und heißem Chlf., weniger in kaltem. Gibt mit $FeCl_3$ keine Rk. Das Ba-, Na-, Cu-, Ag-, Zn- und Pb-Salz werden beschrieben; ferner eine *andere Modifikation der Acetondipropionsäure*, die aus W. oder Chlf. in großen, glänzenden Blättern kristallisiert und erst bei 108 bis 109° schm. Sie ist in Chlf. viel weniger löslich als die erste, auch in kaltem W. wl. Gegen $KMnO_4$ sind beide Formen beständig, also ist keine eine Enolform; sie lassen sich nicht ineinander überführen. *Acetodipropionsäuredimethylester*, $C_{11}H_{18}O_5$, bildet große, weiße, äußerst dünne Blätter vom Smp. 30 bis 31°. *Acetodipropionsäurephenylhydrazon*, $C_{15}H_{20}N_2O_4$; feine, farblose Nadeln, die unter Zers. bei 151° schm. und sich an der Luft schnell bräunen. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}O_5N_3$; dicke Prismen, die bei 176 bis 177° (schnell erhitzt bei 180 bis 181°) unter Zers. schm. Durch Natriumamalgam wird die Acetondipropionsäure zu *symmetrischer Oxyazelaïnsäure* (5-Nonanol-1,9-disäure), $CH(OH)(CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H)_2$, reduziert. Aus Bzl. oder Chlf. mikroskopische Blättchen oder Wärzchen vom Smp. 104 bis 105°, äußerst ll. in W. und in A., wl. in Ä. Das *Baryumsalz*, $C_9H_{14}O_5Ba$, das zur Isolierung der Säure diente, bildet Krusten, äußerst ll. in heißem, viel weniger in kaltem W. Durch rauchende HJ wird die Säure in *Azelaïnsäure* (Smp. 105°) übergeführt. — Gegen wasserentziehende Mittel verhält sich Acetondipropionsäure ganz verschieden von der homologen Acetondiessigsäure: sie wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Dagegen spaltet sie beim Erhitzen bis zum Sdp. (etwa 320°) 1 Mol. H_2O ab. Das Prod. ist eine gegen kochendes Barytwasser beständige Säure, welche deshalb kein Anhydrid, Ketodilacton oder Lactonsäure sein kann. Die Vff. fassen sie als *Dihydroresorcylpropionsäure* auf, entstanden nach der Gleichung:



---

[1]) Ber. 37, 3816—3829; Inaugural-Dissertation, Tübingen 1901.

analog der Bildung von Dihydroresorcin nach Vorländer[1]). Die Säure kristallisiert aus ihrer heißen wäss. Lsg. in rhombischen Prismen und spitzen Pyramiden, sintert gegen 170° und schm. bei 181 bis 182°. Die wäss. Lsg. der Dihydroresorcylpropionsäure entfärbt Permanganatlösung sofort in der Kälte und red. ammoniakalische Ag-Lsg. beim Kochen; sie wird durch $FeCl_3$ rotviolett gefärbt, durch A.-Zusatz wieder entfärbt. Mit Hydroxylamin liefert sie ein *Dioxim*, $C_9H_{14}O_4N_2$, aus verd. A. weiße, rhombische Blättchen, die sich bei 200° bräunen und bei 203 bis 206° schm.; mit 2 Moll. Semicarbazid unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O ein *Disemicarbazon*, $C_{11}H_{16}O_3N_6$, amorphe, weiße Masse vom Smp. 278° (unter Zers.). Verwickelter und anscheinend analog dem des Dihydroresorcins[2]) ist das Verhalten gegen Phenylhydrazin. Das Prod. bildet rote Kristalle, die durch Mineralsäure tiefblau werden. In Natriumnitritlsg. löst sich (1 Mol.) Dihydroresorcylpropionsäure unter Bildung einer *Isonitrosoverb.*, $C_9H_{13}O_6N = CO_2H-(CH_2)_3-CO-C(NOH)CH_2-CH_2-CO_2H$, hellgelber Kristalle vom Smp. 133 bis 136° (unter Zers.), die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen; äußerst ll. in W. und A., weniger in Ä., kaum in Chlf. und P. Ä. Sie gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, auch nicht die Liebermannsche Rk. Durch die Beckmannsche Rk. wird sie in das Amid, $CO_2H(CH_2)_3-CO-NH-CO-CH_2-CH_2-CO_2H$, bzw. dessen Spaltungsprodd. *Glutarsäure* und *Bernsteinsäure* übergeführt. Durch eingehende Betrachtungen wird nachgewiesen, wie sich hieraus die oben benutzten Formeln als die einzig möglichen ergeben. S.

F. Straus. Über symm. Ketopentadiëndicarbonsäureester[3]). — Durch Bromieren von Acetondiessigsäuredimethylester in Chlf. wird *Dibromacetondiessigsäuredimethylester* erhalten, der aus heißem Methylalkohol in weißen Prismen vom Smp. 58° kristallisiert. Nach Analogie der Erfahrungen an der Lävulinsäure besitzt die Verb. wahrscheinlich die Formel $CH_3-OCO-CH_2-CHBr-CO-CHBr-CH_2-COOCH_3$. Die Mutterlauge enthält noch einen öligen (stereoisomeren?) Ester. Gegen Alkali ist der bromierte Ester sehr empfindlich; durch Anwärmen mit 1 Tl. Chinolin auf etwa 50° (weiter verläuft die Rk. unter Wärmeentwickelung) wird unter Entziehung von 2 HBr *Ketopentadiëndicarbonsäuremethylester*, $CH_3-OCO-CH{=}CH-CO-CH{=}CH-COOCH_3$, gebildet, der sich schon während der Rk. in Kristallen abscheidet. Aus Essigester leuchtend gelbe Blätter, in der Hitze ziemlich ll. Smp. 169 bis 169,5°. In Chlf. gelöst, nimmt der Ester allmählich 4 At. Brom auf unter Bildung des *Tetrabromids*, $C_9H_{10}Br_4O_5$, das aus Essigester in feinen, farblosen Nadeln vom Smp. 207° unter Zers. kristallisiert. Die Lauge enthält ein zweites Bromid. Fein zerriebener Ketopentadiëndicarbonsäuremethylester wird im Sonnenlicht weiß und kristallisiert dann aus Essigester in farblosen, sehr schwerl. Kristallen, die bei 240 bis 241° unter Zers. schmelzen. *Dibromacetondiessigsäurediäthylester*, $C_{11}H_{16}Br_2O_5$, wird in analoger Weise erhalten. Farblose Nadeln vom Smp. 48,5 bis 49°. Die (hier weniger glatt verlaufende) Abspaltung von HBr führt zum *Ketopentadiëndicarbonsäurediäthylester*, $C_{11}H_{14}O_5$. Kristallisiert aus A. bei starkem Abkühlen in prachtvoll gelben Prismen

[1]) Ann. Chem. **294**, 270; vgl. Merling, Ann. Chem. **278**, 20; JB. f. 1894, S. 1381. — [2]) Merling, a. a. O. — [3]) Ber. **37**, 3293—3298.

vom Smp. 49,5 bis 50°. *Tetrabromid*, $C_{11}H_{14}Br_4O_5$, aus Chlf. in harten, farblosen Nadeln vom Smp. 171 bis 172°. Mit Alkalien, auch Soda, gibt der Ester tiefbraune Lsgg. Dagegen wurde beim Erwärmen mit 75%iger H_2SO_4 Verseifung erzielt. Die Säure bildet hell bräunlichgelbe Blätter (aus W.), die über 230° unter stürmischer Zers. schm., sie bedarf noch näherer Untersuchung. Trockener, fein gepulverter Ketopentadiëndicarbonsäureester zerfließt in HCl-Gas zu einer grün fluorescierenden Fl., die alsbald zu Nädelchen erstarrt. Smp. 30 bis 60°. Ebenso verläuft die Rk. in absolutem Ä. oder Bzl. Das Rohprod. bildet, aus A. auskristallisiert, weiße Nädelchen, $C_{11}H_{16}Cl_2O_5$, vom Smp. 60 bis 75°, die Schmelze fluoresciert grün. Durch Erwärmen dieses in Ä. gelösten Esters mit Chinolin wird der ungesättigte Ketoester zurückgebildet. In Ggw. von $HgCl_2$ verbindet sich der letztere in äth. Lsg. ebenfalls mit HCl zu demselben Dichlorid. Ätherische $FeCl_3$-Lsg. scheidet aus der äth. Lsg. des gelben Esters beim Stehen ein dickes braunes Öl ab, das ein Umwandlungsprod. des Esters zu sein scheint. S.

Richard Willstätter und Rudolf Pummerer. Über Acetondioxalester (Desmotropie und Farbstoffnatur[1]). — Die Vff. berichten zunächst über eine Verbesserung der von Claisen[2]) angegebenen Darstellung des *Acetondioxalesters*, die darin besteht, daß der als Zwischenprod. entstehende Natriumacetonoxalester nicht isoliert wird. Die Ausbeute, auf den angewandten Oxalester berechnet, wird dadurch von 32 auf 78 Proz. gesteigert. Der Acetondioxalester existiert in zwei desmotropen Formen, von denen die eine fast farblos, die andere citronengelb und außerdem ein wahrer Farbstoff ist. Das (fast) farblose *Monoenol*, $C_2H_5CO_2-CO-CH=C(OH)-CH_2.CO-CO_2C_2H_5$ oder $C_2H_5CO_2-CO-CH_2-CO-CH=C(OH)CO_2C_2H_5$, ist der Hauptbestandteil des Rohprod. der Synthese, und für dieses gilt die Beschreibung Claisens. Durch Digerieren des Rohprod. mit starker HCl in der Kälte wird es gereinigt. Die frische Verb. schm. in auf 100° vorgewärmtem Bade scharf bei 104°. Der Smp. sinkt beim Umkristallisieren sowie mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur allmählich um 3 bis 4°. 100 ccm der äth. Lsg. enthalten bei Zimmertemperatur etwa 1,6 g Ester. Durch Lösen des Monoenols in konz. H_2SO_4 und baldiges Fällen mit W. wird es in Chelidonsäureester übergeführt. Das gelbe *Dienol*, wahrscheinlich $CO[CH=C(OH)CO_2C_2H_5]_2$, wird in Form seines *Dinatriumsalzes* bei der Synthese des Acetondioxalesters gewonnen, und zwar durch Anreiben des breiförmigen Reaktionsprod. mit A. und rasches Waschen mit A.-Ä. Durch Behandeln desselben mit A. und Verreiben mit weniger als der berechneten Menge verd. HCl entsteht das *freie Dienol* als intensiv citronengelbes, kristallinisches Pulver vom Smp. 98°. Schöner erhält man es aus dem Baryumsalz. Es ist in Ä. leichter l. als das Monoenol (100 ccm enthalten bei Zimmertemperatur 2,4 g). Seine Lsgg. sind viel tiefer gefärbt, als die des Monoenols. Sie färben die tierische Faser in heißer Lsg. in wenigen Sekunden intensiv und rein gelb. Die Färbung der Wolle ist spritecht. Noch leichter wird chromgebeizte Wolle gefärbt (bräunlichgelb). Die *Umwandlungen der desmotropen Formen*

[1]) Ber. 37, 3733—3740. — [2]) Ber. 24, 111; JB. f. 1891, S. 1706.

unterliegen den von H. Stobbe[1]) aufgestellten Regeln. Sie machen sich durch Farbänderung der Lsg. bemerkbar und finden schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel schneller bei höherer statt, bei welcher der Gleichgewichtszustand zugunsten der Dienolform verschoben wird. Die Lsg. des Monoenols in Ä. ist fast farblos, in A. hellgelb, in W. tiefer gelb. Ein Tropfen W. bewirkt schon in der alkoh. Lsg. bedeutende Dunklerfärbung. Das Nähere hierüber, sowie über den Einfluß von Alkali und Säure ist aus dem Original zu ersehen. Durch $^1/_4$ stündiges Kochen mit der zum Lösen in der Hitze erforderlichen Menge absolutem A. wird der Acetondioxalester vollständig in *Chelidonsäureester* übergeführt, der auf diese Art am besten dargestellt wird. Letzterer löst sich in etwa 66 Tln. fast sd. W.[2]). Bezüglich der Verseifung des Acetondioxalesters und hierbei auftretender Farbrkk. vgl. das Original. *S.*

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

C. Neuberg und M. Silbermann. Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe. I. Über d- und l-Glycerinsäure[3]). — Bei Versuchen über die Einw. von Kalk auf d-Glucuronsäure haben C. Neuberg und W. Neimann[4]) u. a. eine optisch *aktive Glycerinsäure* erhalten, deren Ba-Salz $[\alpha]_D = +17{,}1^0$ besaß. Dagegen besitzt nach Frankland und Appleyard[5]) das Ba-Salz der d-Glycerinsäure $[\alpha]_D = -10{,}01^0$. Zur Aufklärung dieses Widerspruches wurde die Spaltung racemischer Glycerinsäure durch das *Brucinsalz* versucht und auch erreicht. Das zuerst auskristallisierende Salz ist das der d-Glycerinsäure, denn das daraus dargestellte *Ba-Salz* besaß die spez. Drehung $[\alpha]_D = -17{,}38^0$ ($c = 7{,}704$). Der Betrag der Drehung war also merklich gleich dem des l-glycerinsauren Salzes, woraus sich seine Reinheit ergibt. Aus der Mutterlauge des d-Brucinsalzes wurden schwächer drehende Ba-Salze, endlich entgegengesetzt drehende erhalten, doch betrug das Maximum $[\alpha]_D = +8{,}75^0$, so daß auch dieses Salz der l-Glycerinsäure noch nicht rein war. *S.*

Robert Selby Morell und Edward Kenneth Hanson. Spaltung der $\alpha\beta$-Dioxybuttersäure in ihre optisch aktiven Konstituenten[6]). — Von der *$\alpha\beta$-Dioxybuttersäure* (*β-Methylglycerinsäure*) wurde eine Reihe von Salzen dargestellt. *Brucinsalz*, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, aus A. Nadeln, Smp. 236^0 (Zers.), sll. in W. *Chininsalz*, Smp. 174^0, sll. in W. und absolutem A. Das *Cinchonin*-, *Strychnin*- und *Morphinsalz* konnten nicht kristallisiert erhalten werden, und nur mittels des *Chinidinsalzes* gelang die Spaltung. *Chinidin-l-salz*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_4H_8O_4 \cdot 2\,H_2O$, sechsseitige Platten, Smp. 114^0, wl. in W., $[\alpha]_D^{18} = +142{,}2^0$. Die freie *l-$\alpha\beta$-Dioxybuttersäure* kristallisiert in sechsseitigen Platten vom Smp. 74 bis 75^0 (die r-Säure in Nadeln von demselben Smp.), ll. in A., wl. in Ä., $[\alpha]_D = -13{,}5^0$. *l-Ba-Salz*, $Ba(C_4H_7O_4)_2$, aus W. Nadeln, $[\alpha]_D^{16} = -20{,}63^0$.

---

[1]) „Studien über Tautomerie" Ann. Chem. 325, 347; JB. f. 1903, S. 1398. — [2]) Gegenüber den widerspruchsvollen Angaben in der Literatur. — [3]) Ber. 37, 339—341. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 44, 103 (1905). — [5]) Chem. Soc. J. 63, 298; JB. f. 1893, S. 742. — [6]) Chem. Soc. J. 85, 197—203.

d-Ba-Salz, aus den Mutterlaugen des l-Chinidinsalzes, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = + 17,03^0$. *r-Ba-Salz*, $Ba(C_4H_7O_4)_2 . 2 H_2O$, Nadeln, in W. weniger l. als das d- und l-Salz. *Fa.*

Richard Ehrenfeld. Über die Abspaltung der Wasserstoffionen aus Methylengruppen [1]). — Erwiderung auf die Kritik der gleichnamigen Arbeit des Vfs. durch Julius Wagner und Felix Hildebrandt [2]). Vf. gibt an, daß er nicht die Absicht gehabt habe, den Beweis für seine Ansicht auf maßanalytischer Grundlage aufzubauen, vielmehr auf elektrischen Messungen. Er verweist auf seine zweite Publikation [3]). Weitere Leitfähigkeitsmessungen haben ihn bewogen, „die Idee einer Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen oder Hydroxylgruppen von Oxysäuren gänzlich fallen zu lassen". *S.*

G. L. Voerman. Untersuchungen über einige Anhydride gesättigter zweibasischer Säuren im Zusammenhange mit der Spannungstheorie von Baeyer [4]). — Auf Veranlassung von A. F. Hollemann hat Vf. den Versuch gemacht, experimentelle Beläge für die Baeyersche Spannungstheorie cyklischer Verbb. zu erbringen, hierzu nach mehreren erfolglosen Vorversuchen die *Hydratisierung der Anhydride der zweibasischen gesättigten Fettsäuren* beim Stehen ihrer wäss. Lsgg. gewählt und diese durch Zunahme des elektrischen Leitungsvermögens bestimmt. Man darf annehmen, daß diese um so schneller verläuft, je größer die Spannung und somit die Tendenz zur Lsg. des Ringes ist. Da die Versuche mit sehr stark verd. Lsgg. (nicht über $^1/_{32}$n) ausgeführt wurden, kann die Rk. als monomolekulare angesehen und danach berechnet werden. Der Rechnung ist ferner die Annahme zugrunde gelegt, daß die Anhydride Nichtleiter sind. Zur Messung geeignet erwiesen sich nur die Anhydride der Bernsteinsäure und Glutarsäure, da die höheren in W. zu schwer löslich sind. Je zwei Versuchsreihen gaben für Bernsteinsäureanhydrid die Rk.-Konstante $k = 0,16825$ und $0,17078$, für Glutarsäureanhydrid $k = 0,17078$ und $0,17101$. Die Schlüsse, die Vf. aus der (zum Teil gar nicht vorhandenen) Verschiedenheit dieser Zahlen zieht, scheinen Ref. sehr gewagt zu sein. — Als Vorarbeit für seine Versuche hat Vf. auch das Leitungsvermögen der normalen zweibasischen Säuren bis C_{10} bestimmt, sowie Angaben über Darst. und Eigenschaften ihrer Anhydride gemacht. Folgendes sei daraus entnommen. *n-Glutarsäure* wurde hauptsächlich nach Knoevenagel [5]) aus Malonester und Formaldehyd hergestellt. Smp. 98°. *Adipinsäure* elektrolytisch nach Crum Brown und Walker aus bernsteinäthylestersaurem Kalium. Das Verfahren ist genau beschrieben, der App. abgebildet. Das durch Kochen mit Acetylchlorid dargestellte Anhydrid schm. bei 98°. *Pimelinsäure* wird am besten durch Kochen von Cyklopentantetracarbonsäureester mit HCl oder H_2SO_4 gewonnen. Anhydrid, Smp. 55°. *Korksäure* wurde aus Ricinusöl nach der Methode von Krafft [6]) dargestellt. Smp. 142°. Die wäss. Lsg. enthält 0,247 Proz. an Säure. *Azelaïnsäure* entsteht zugleich mit Korksäure bei der Oxydation von Ricinusöl mit $KMnO_4$, Smp. 107,5°, Smp. des Anhydrids 55°. *Sebacinsäure.* Die käufliche, durch Dest. unter geringem Druck und

---

[1]) Ber. **37**, 83—84. — [2]) Ber. **36**, 4129; JB. f. 1903, S. 850. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 3; dieser JB., S. 214. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 265—282; Auszug aus der „thèse de doctorat", Groningen 1903. — [5]) Ber. **27**, 2345; JB. f. 1894, S. 960. — [6]) Ber. **21**, 2735; JB. f. 1888, S. 1921.

Kristallisieren aus W. und aus Toluol gereinigte Säure schm. bei 134,5°. Die bei 25° gesättigte wäss. Lsg. enthielt 0,019 Proz. Säure. Das Anhydrid schm. bei 74,5°. Die Mol.-Best. der Anhydride durch Bestimmung der Erhöhung des Sdp. von Aceton ergab von Adipin- bis zur Sebacinsäure das 4- bis 15 fache der berechneten Werte, richtige dagegen in Phenollsg. Bzl. gab ebenfalls zu hohe Zahlen für diese Säuren, aber auch für Bernsteinsäure- und Glutarsäureanhydrid. Vf. teilt die Anhydride in 2 Klassen ein: die eine — Bernsteinsäure- und Glutarsäureanhydrid — bildet große Kristalle und löst sich leicht in W., die andere — die höheren Säuren — bildet nur mikroskopische Kristalle und löst sich schwer in W. Die mit 100 multiplizierte Dissoziationskonstante K, durch die Leitfähigkeit der freien Säuren in wäss. Lsg. bei 25° gemessen, betrug bei den normalen zweibasischen Säuren mit

C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
0,00652	0,00451	0,00377	0,00322	0,00304	0,00288	0,00280

S.

A. F. Holleman und G. L. Voerman. Eine quantitative Untersuchung, betreffend die Baeyersche Spannungstheorie [1]). — Die Abhandlung deckt sich inhaltlich mit der im vorangehenden Referat wiedergegebenen Arbeit. *Fro.*

G. Blanc. Über die Reduktion der Anhydride zweibasischer Säuren [2]). — Vf. erörtert die Frage, welches der beiden Carboxyle bei unsymmetrischer Struktur der angewendeten Säureanhydride durch Einw. von Na und absolutem A. reduziert wird, und zwar in den beiden Fällen, daß entweder sogleich die Reduktion zum Lacton stattfindet oder daß zunächst durch Verb. des Natriumäthylats mit dem Anhydrid das Na-Salz eines sauren Esters gebildet wird. Er kommt zu dem Schluß, daß in beiden Fällen das stärkere, d. h. an ein weniger substituiertes Kohlenstoffatom gebundene Carboxyl reduziert wird. Der Versuch, welcher so ausgeführt wird, daß man die Lsg. des Anhydrids in absolutem A. auf das Natrium tropfen läßt (wobei sich eine heftige Rk. vollzieht), bestätigte diese Annahme für die Anhydride der Pyroweinsäure, $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure, $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure, $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure und Camphersäure, wie die aus den gewonnenen Lactonen vermittelst Blausäure usw. erhaltenen Säuren ergaben. Nur die Isopropylbernsteinsäure macht eine Ausnahme, indem aus ihr auf dem angegebenen Wege ein Gemisch von α- und β-Isopropylglutarsäure erhalten wird. Die Ausbeute an Lacton beträgt 20 bis 50 Proz. Die Anwendung von Amylalkohol ist nicht vorteilhaft außer beim Camphersäureanhydrid. *S.*

L. Bouveault und G. Blanc. Hydrierung der Ester der zweibasischen Säuren [3]). — Die Vff. haben ihre Methode zur *Hydrierung* einbasischer Säuren auf die *Ester zweibasischer Säuren* angewendet und hierbei biprimäre Glycole erhalten. Die Versuchsbedingungen und Ausbeuten wechseln sehr, je nach dem Ausgangsmaterial. Die Löslichkeit der Glycole in W., ihre Unlöslichkeit in Ä. erschweren die Abscheidung oft sehr. Ester, die sich unter dem Einfluß von Natrium oder Natriumäthylat kondensieren, wie Bernsteinsäureester, reduzieren sich schlecht.

[1]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1903, S. 589—591; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 787—788. — [2]) Compt. rend. **139**, 1213—1214; vgl. Blanc, diesen JB., S. 985. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1203—1206.

Die Ester substituierter Säuren reduzieren sich besser. *αα*-Dimethylbernsteinsäureester gibt *2,2-Dimethylbutandiol-1,4*, $C_6H_{14}O_2$, ein dickliches Öl vom Sdp.$_{10}$ 123°; gleichzeitig entsteht in sehr kleiner Menge *αα-Dimethylbutyrolacton* [1]). *αα*-Dimethylglutarsäureester gibt in ziemlich guter Rk. *2,2-Dimethylpentandiol-1,5*, $C_7H_{16}O_2$, vom Sdp.$_{12}$ 130° und etwas *2-Dimethylpentandiol-5* [1]). — Die Reduktion des Adipinsäureäthylesters ist besonders schwierig (siehe Original). Adipinsäuremethylester (66 g) lieferte nur 2 g *Hexandiol-1,6* vom Sdp.$_{12}$ 151° und Smp. 40°, identisch mit dem Prod. Hamonets [2]). *β*-Methyladipinsäureäthylester gab eine etwas bessere Ausbeute an *3-Methylhexandiol-1,6*, $C_7H_{16}O_2$, eine dicke Fl. vom Sdp.$_{15}$ 160 bis 165°. Korksäuremethylester gibt eine viel bessere Ausbeute (40 Proz.) an *Octandiol-1,8*, $C_8H_{18}O_2$, da dieses in wäss. Ä. etwas l. ist. Es sd. bei 172° (20 mm) und erstarrt sogleich; aus Bzl. und A. umkristallisiert, bildet es schöne prismatische Kristalle vom Smp. 63°. Dasselbe Glycol ist jetzt von E. Loebl [3]) erhalten worden. Sebacinsäuremethylester wird sehr leicht hydriert. Ausbeute an *Dekandiol-1,10*, $C_{10}H_{22}O_2$, 60 Proz. Dasselbe kristallisiert schön aus Bzl. Smp. 71,5°, Sdp.$_{11}$ 179°. In Ä. merklich l. Es ist seitdem auch von R. Scheuble und E. Loebl beschrieben worden. Aus Camphersäuremethylester wurde nur sehr wenig Glycol erhalten, da fast alles in Allocamphorat übergeht. — Durch Behandlung von Diisobutylmalonester mit Natriumäthylat wurde als Hauptprod. *Diisobutylessigsäure* erhalten (Sdp.$_{20}$ 165°), deren Bildung durch die Gleichung $(C_4H_9)_2{=}C{=}(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_6O = (C_4H_9)_2CH{-}CO_2C_2H_5 + CO(OC_2H_5)_2$ erklärt wird. Das neutrale Prod. der Rk. läßt sich durch Fraktionieren in *Diisobutyläthylalkohol* (Sdp. 204°, $D^4_0 = 0{,}846$) und das gesuchte *Diisobutyltrimethylenglycol*, $(C_4H_9)_2{=}C{=}(CH_2OH)_2$, eine ziemlich dicke, in W. unl., in Ä. l. Fl. vom Sdp.$_{20}$ 155 bis 160° zerlegen. *S.*

Alexander Scott. Zersetzung der Oxalate durch Hitze [4]). — *Calciumoxalat* zersetzt sich beim Verbrennen nach der Gleichung: $CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO$, daneben entstehen aber auch geringe Mengen CO_2 und C, welch letzterer das $CaCO_3$ grau färbt. *Natrium*- und *Barymoxalat* zersetzen sich nach folgenden Gleichungen: $7\,Na_2C_2O_4 = 7\,Na_2CO_3 + 3\,CO + 2\,CO_2 + 2\,C$; $8\,BaC_2O_4 = 8\,BaCO_3 + 6\,CO + CO_2 + C$. Nur das *Mg-Salz* gibt keinen C: $MgC_2O_4 = MgO + CO + CO_2$. *Fa.*

Galeazzo Piccinini. Allgemeine Darstellungsmethode der substituierten Malonsäuren [5]). — Bei der Kondensation von Aldehyden mit Cyanessigester und konz. NH_3 entstehen sekundär Säureamide: $RCHO + H_2C(CN).CO.NH_2 + H_2 = R.CH_2.CH(CN)CONH_2 + H_2O$. Diese Amide werden durch Baryt- und Kalkwasser derart verseift, daß entweder substituierte Malonsäuren oder substituierte Cyanessigsäuren entstehen. Ungesättigte substituierte Cyanacetamide werden durch die Erdalkalien nicht in diesem Sinne verseift, sondern in den Ausgangsaldehyd und Malonsäure gespalten. — Aus Piperonalcyanessigester und 22%igem

---

1) Bezüglich der Konstitution s. Blanc, Compt. rend. **138**, 579—580; dieser JB., S. 984. — 2) Compt. rend. **136**, 245; JB. f. 1903, S. 761. — 3) Monatsh. Chem. **24**, 403; JB. f. 1903, S. 1029. — 4) Chem. News **90**, 18. — 5) Atti della R. Accad. d. Scienze d. Torino **39**; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 878—880.

NH_3 entsteht *Methylendioxyphenylcyanpropionamid*, $CH_2O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH(CN) . CONH_2$, Smp. 186°, welches bei 22 stündiger Dest. mit $Ba(OH)_2$ zu *Methylendioxybenzylmalonsäure*, $CH_2(O_2)C_6H_3 . CH_2 . CH(CO_2H)_2$, Smp. 142° aus W., Salze: $C_{11}H_8O_6Ba + 3 H_2O$; $C_{11}H_8O_6Ca + {}^1/_2 H_2O$, neben *Methylenhydrokaffeesäure*, $CH_2(O_2)C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, Smp. 84 bis 85°, verseift wird. Diese letztere, bereits von Lorenz dargestellte Säure entsteht auch aus Methylendioxybenzylmalonsäure bei 130°. Wird das Methylendioxyphenylcyanpropionamid nur 3 bis 4 Stdn. mit $Ca(OH)_2$ destilliert, so wird es nur bis zur *Methylendioxybenzylcyanessigsäure*, $CH_2(O_2)C_6H_3 . CH_2 . CH(CN)CO_2H$, Smp. 142°, verseift. — Durch $3^1/_2$ stündige Dest. mit gesättigtem Barytwasser wird Isoamylcyanacetamid in *Isoamylmalonsäure*, $(CH_3)_2CH . CH_2 . CH_2 . CH(CO_2H)_2$, Smp. 98° (Paal und Hoffmann geben 93° an), übergeführt. — n-Heptylcyanacetamid wird bei 8- bis 9 stündiger Verseifung mit $Ba(OH)_2$ in *n-Heptylmalonsäure*, $CH_3(CH_2)_6CH(CO_2H)_2$, Smp. 95°, Salz: $C_{10}H_{16}O_4Ba + 3 H_2O$, verwandelt. Bei 120 bis 130° verliert die Heptylmalonsäure CO_2 und geht in *Pelargonsäure* über. Wird das n-Heptylcyanacetamid vollständig verseift, so erhält man neben Heptylmalonsäure *n-Heptylcyanessigsäure*, $CH_3(CH_2)_6CH(CN) . CO_2H$, Smp. 141°. — Piperalcyanacetamid wird bei der Verseifung mit $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ in Piperonal und Malonsäure gespalten. Bei Verwendung von $Ca(OH)_2$ entsteht in geringer Menge *Piperonalmalonsäure*, Smp. 187 bis 188°, deren Salz, $C_{11}H_6O_6Ca + 2^1/_2 H_2O$, isoliert wurde. — Bei der Kondensation von Piperonal mit Malonsäure und Eisessig entsteht statt der erwarteten Piperonalmalonsäure deren Zersetzungsprod., die *Piperonylacrylsäure*, $C_{10}H_8O_4$, Smp. 242°. *Fro.*

A. L. Lumière und F. Perrin. Über die Diäthylisobernsteinsäure [1]). — Durch Einw. des Jodpentans, $(C_2H_5)_2CHJ$, auf ein Gemisch von Natriumäthylat und Malonsäureester wird *Diäthylisobernsteinsäureester*, $(C_2H_5)_2CH{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$, als eine bei 242 bis 245° sd. Fl. erhalten. Durch Kochen derselben mit der berechneten Menge Barytwasser und Zers. des abgeschiedenen Ba-Salzes mit der berechneten Menge H_2SO_4 wird die freie *Diäthylisobernsteinsäure*, $(C_2H_5)_2CH . CH(CO_2H)_2$, gewonnen. Sie kristallisiert aus der sirupösen Lsg. in großen durchsichtigen Tafeln vom Smp. 52 bis 53°. Das *Anilid* bildet kleine farblose Nadeln vom Smp. 219 bis 220°, unl. in W., wl. in A. S.

C. Ulpiani. Über die Synthese der α-Nitroester [2]). *Fro.*

C. Ulpiani. Über die Synthese der Nitroester [3]). — Um die höheren Nitrofettsäureester zu erhalten, nitriert Vf. die Alkylmalonsäureester und spaltet die Nitrierungsprodd. Die Nitration muß aber eine quantitative sein, da die Spaltungsprodd. nicht getrennt werden können. Äthylmalonsäureester wird erst bei 48 stündiger Berührung mit rauchender HNO_3 vollständig nitriert und liefert dann *Nitroäthylmalonsäureester*, $C_2H_5 . C(NO_2)(CO_2C_2H_5)_2$, welcher durch Na-Äthylat in *α-Nitrobuttersäureester*, $H_5C_2 . CHNO_2 . CO_2C_2H_5$, übergeführt wird. Der α-Nitrobuttersäureester zeigt Sdp.$_{20}$ 123° und liefert kristallisierende Natrium- und Ammoniumsalze. *Fro.*

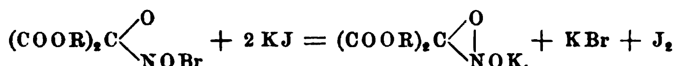
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 350—351. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, I, 174—178; vgl. JB. f. 1903, S. 855. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 346—349.

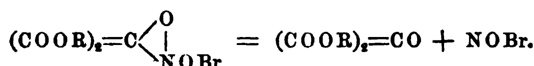
Richard Willstätter und Valentin Hottenroth. Über Bromnitromalonsäureester [1]). — In den Bromnitromalonsäureestern ist das Halogen sehr lose gebunden. Sie reagieren mit alkoh. Kalilauge unter Bildung von Nitromalonesterkalium, mit Ammoniak und Dimethylamin unter Bildung von entsprechenden Ammoniumsalzen und Bromstickstoff: $CBr(NO_2)(COOR)_2 + 2\,NH(CH_3)_2 = C(NO_2)NH_2(CH_3)_2(COOR)_2 + NBr(CH_3)_2$. Dagegen gibt Dibrommalonsäureester mit Dimethylamin Tetramethyldiaminomalonester. Ebenso gibt Bromnitroessigester [2]) mit NH_3 nur das NH_4-Salz und bei längerer Einw. Bromnitroacetamid, ferner Dijodessigester Dijodacetamid [3]), Chlorjodessigester Chlorjodacetamid. Das eigenartige Verhalten des Bromnitromalonsäureesters findet in der Formel $CBr(NO_2)(COOR)_2$ keine befriedigende Erklärung, dagegen in den Formeln



von denen Vff. I. vorziehen. Die Verbb. erscheinen danach als Ester der unterbromigen Säure und treten in Parallele mit den Unterchlorigsäureestern von Möhlau [4]), z. B. $(CH_3)_2{=}C{=}NOCl$. Im Einklang hiermit steht die Zers. der Bromnitromalonsäureester mit KJ-Lsg. unter Freiwerden von Jod:



(jedoch scheidet auch Bromnitroessigester mit KJ Jod aus) und ihr Zerfall beim Erhitzen unter Luftdruck in Nitrosylbromid und wasserfreien Mesoxalsäureester:



Vff. sind geneigt, analoge Formeln auch für die Halogennitroparaffine (z. B. Dibromdinitromethan, $C(NO_2)Br\langle{}^{O}_{N}\rangle OBr$) und Polynitroparaffine (mit der Atomgruppe $=C\langle{}^{O}_{N}\rangle O{-}N\langle{}^{O}_{O}$) anzunehmen, und begründen dies durch die Rkk. derselben mit wäss. oder alkoh. Kalilauge, welche zeigen, daß ein einziger Substituent (Br oder NO_2) weniger fest gebunden zu sein scheint als die übrigen. — *Bromnitromalonsäuredimethylester*, $CNO_2Br(CO_2CH_3)_2$. Nitromalonsäuredimethylester, nach Wahl [5]) dargestellt, gibt mit methylalkoh. Kalilauge das K-Salz als hellgelben Kristallbrei, sll. in W. Kristallisiert aus A. in hellgelben rhombischen Blättchen vom Smp. 206°, im Reagierrohr erhitzt heftig verpuffend. In eine Lsg. von Brom in Chlf. eingetragen, bildet er KBr und den *Bromnitromalonsäuremethylester* vom $Sdp._{16}$ 133°, ein farbloses Öl von schwachem Geruch, fast unl. in W., l. in den organischen

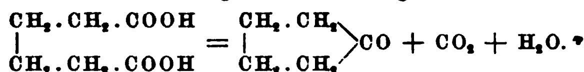
[1]) Ber. 37, 1775—1787. — [2]) Wieland, Ann. Chem. 328, 154, 249; JB. f. 1903, S. 1450. — [3]) Curtius, J. pr. Chem. [2] 38, 433; JB. f. 1886, S. 990. — [4]) Ber. 19, 280; JB. f. 1886, S. 1235; Ber. 20, 1504; JB. f. 1887, S. 1154. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 25, 918, 927 (1901).

Solventien. Mit alkoh. KOH gibt er das eben beschriebene gelbe Kaliumsalz. *Bromnitromalonsäurediäthylester*, $CNO_2Br(CO_2C_2H_5)_2$. Sdp.$_{11}$ 136 bis 137°. Geruch schwach, bromähnlich. Das Verhalten der Ester gegen KJ und beim Erhitzen für sich wurde schon erwähnt. Der Oxomalonsäuredimethylester erwärmt sich mit wenig W. und verwandelt sich in eine Kristallmasse des bisher unbekannten *Mesoxalsäuredimethylesters*, $C(OH)_2(COOCH_3)_2$. Aus Bzl. in klaren Tafeln oder Säulen vom Smp. 77,5°, sll. in W., l. in A., Ä., Chlf., Aceton, schwer l. in P. Ä. und kaltem Bzl. Gibt ein gelbliches ölförmiges Phenylhydrazon. Bromnitroessigsäuremethylester gibt beim Erhitzen ebenfalls Nitrosylbromid, aber keinen Glyoxylsäureester. *Mesoxalsäurediäthylester* (Smp. 57°) ist in kaltem W. ebenfalls sll., mit schwach saurer Rk., und gibt ein hellgelbes flüssiges Phenylhydrazon. Das *Dimethylaminsalz des Nitromalonsäuredimethylesters*, $C_5H_7O_6N.NH(CH_3)_2$, in äther. Lsg. dargestellt, kristallisiert aus A. in schwach gelblichen, kleinen Prismen vom Smp. 150°. Die äther. Mutterlauge enthält nur noch eine furchtbar stechend riechende Substanz, wahrscheinlich *Bromdimethylamin*, $N(CH_3)_2Br$. Aus HBr-Dimethylamin und NaOBr nach Berg[1]) dargestellt, bildet dieses eine heftig riechende Fl., die bei 64 bis 66° sd. (der letzte Anteil explodiert leicht) und sich beim Aufbewahren schnell zersetzt. NH_3 wirkt auf Bromnitromalonsäureester am glattesten ebenfalls in äther. Lsg. Beim Einleiten fällt das *NH_4-Salz des Nitromalonsäureesters*[2]) aus; das Filtrat enthält neben anderen Prodd. Bromstickstoff, wie aus der Bildung von KBr und KNO_2 beim Schütteln mit Kalilauge geschlossen wird. Alkoh. NH_3 gibt eine kleinere Ausbeute, mit wäss. entsteht u. a. Urethan. — Aus einer Mischung von 1 Tl. *Bromnitroessigsäuremethylester* und 8 Tln. konz. wäss. NH_3 schied sich zunächst das NH_4-Salz als voluminöse Kristallmasse aus; die Lsg. ergab nach längerem Stehen beim Eintrocknen das *NH_4-Salz des Bromnitroacetamids*, $C_2H_6BrN_3O_3$, in kristallinischen Krusten. Das daraus isolierte *Bromnitroacetamid*, $C_2H_3BrN_2O_3$, kristallisiert aus Ligroin oder Bzl., in denen es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer l. ist, in weißen Nädelchen, die bei 80 bis 81° schm., beim Erhitzen im Reagierrohr verpuffen. Ll. in W., A., Ä., Chlf., Aceton, Essigester, ziemlich l. in CS_2. *Chlorjodessigsäureäthylester* wurde im unreinen Zustande durch Zutropfen einer Lsg. von Chlorjod in Chlf. zu einer mit Eis gekühlten Lsg. von Diazoessigester in Chlf. und vorsichtiges Verdunsten als rotbraunes, stechend riechendes Öl gewonnen. Durch Einw. von NH_3 darauf entsteht *Chlorjodacetamid*, $CHClJ.CO.NH_2$, das durch fraktionierte Kristallisation aus W. und Umkristallisieren aus P. Ä. leicht zu reinigen ist. Glänzende weiße Nädelchen vom Smp. 140 bis 141°, ll. in W., A., Ä., ziemlich l. in Essigester, schwer in kaltem P. Ä. — In einer Nachschrift wird mitgeteilt, daß die Bromnitromalonester (ob ausschließlich?) auch bei der Einw. von Brom im Sonnenlicht auf Lsgg. der Nitromalonester in Chlf. oder Eisessig entstehen. S.

O. Aschan. Über die Darstellung von Bernsteinsäure und Adipinsäure aus Petroläther[3]). — Vf. glaubt den Naphtenen eine ebenso

[1]) Ann. chim. phys. [7] 3, 319; JB. f. 1894, S. 1152. — [2]) Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. Pays-Bas 8, 283; JB. f. 1889, S. 608. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 684—687.

allseitige und technisch nützliche Anwendung wie die der Benzolkohlenwasserstoffe voraussagen zu können. Die Anfänge hierzu sind schon gemacht, z. B. bei der Nutzbarmachung der *Naphtensäuren* in der Seifenindustrie. Vorländer, Hobohm und Wilcke haben nachgewiesen, daß ein hydrierter fünf- oder sechsgliedriger Ring einen ausgesprochenen chromophoren Charakter hat. *Dibenzaldiäthylketon* ist fast farblos auch in Lsg. von konz. H_2SO_4. *Dibenzalcyklopentanon* und *-cyklohexanon* sind dagegen schon citronengelb und ihre Lsgg. in konz. H_2SO_4 orangerot. Hieraus ist nach Vorländer zu schließen, daß ein großer Teil derjenigen Reaktionsfähigkeit, welche man bei den cyklischen, mit Doppelbindungen versehenen Substanzen findet, nicht diesen Doppelbindungen, sondern der ringförmigen Struktur zuzuschreiben ist. Folglich ist die Anwendung alicyklischer Verbb. dieser Art als Farbstoffe nicht aussichtslos, sobald nur die Naphtene technisch rein dargestellt werden können. Vf. wendet sich deshalb an die in der Petroleumindustrie arbeitenden Fachgenossen mit der Aufforderung, sich der Reindarstellung der Naphtene mehr als bisher zuzuwenden. Wenn auch diese Arbeit anfangs nicht besonders lohnend sein werde, so würde zweifellos die ganze Industrie der Naphtaprodd. mit der Zeit Nutzen davon haben. Vf. hat schon früher gezeigt, daß die um 80° sd. Hexamethylenfraktion des russischen P. Ä. bei der Oxydation mittels konz. HNO_3 *Adipinsäure* bis 20 Proz. der Theorie liefert und daß hierin eine bequeme Darstellungsweise des schwer zugänglichen Materials zu erblicken ist. Vf. hat nun gefunden, daß auch die bei der fraktionierten Dest. abfallenden Nebenfraktionen viel Adipinsäure liefern. Geht man z. B. von einer zwischen 75 bis 85° sd. Fraktion aus, welche durch 3 maliges Fraktionieren des rohen P. Ä. resultiert, so erhält man unter Anwendung der 8- bis 10 fachen Menge HNO_3 (spez. Gew. 1,42) und guter Kühlung eine Ausbeute von ebenfalls rund 20 Proz. Die Adipinsäure dient auch zur Darstellung des *Adipinketons*, indem sie bei sehr langsamer Dest. im Sinne folgender Gleichung zerfällt:



$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.CH_2.COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>CO + CO_2 + H_2O.$$

In den Mutterlaugen von der Adipinsäuredarstellung befinden sich, außer anderen öligen Säuren, nicht unerhebliche Mengen von *Bernsteinsäure* und wenig *Glutarsäure*. *Bsch.*

Wolf Johannes Müller und F. Suckert. Über die Produkte der Zersetzung der Brombernsteinsäure und ihrer Salze in wässeriger Lösung [1]). — Kekulé und später Tanatar [2]) erhielten beim Erhitzen verd. Lsgg. von *Brombernsteinsäure* vorwiegend Äpfelsäure, Fittig und Dorn [3]) nur Fumarsäure, Volhard läßt durch Eindampfen von Brombernsteinsäurelsgg. Fumarsäure darstellen. Die Vff. untersuchten die Rk. quantitativ mittels folgender Methode. Die Titration einer vollständig zers. Brombernsteinsäurelsg. mit Baryt ergibt die Gesamtmenge an organischer Säure. Man berechnet sie als fumarsaures Salz. Durch Eindampfen der Lsg. in einer Platinschale und vorsichtiges Trocknen

---

[1]) Ber. **37**, 2598—2604. — [2]) Ann. Chem. **273**, 39; JB. f. 1893, S. 757. — [3]) Ann. Chem. **188**, 87.

bei 140 bis 150° erfährt man das tatsächliche Gew. der (Baryum-)Salze. Die Differenz beider Geww. kommt auf das H + OH, welche die Äpfelsäure mehr enthält, als Fumarsäure, so daß erstere daraus berechnet werden kann (18 Tle. H_2O entsprechen 269,5 Tln. äpfelsaurem Ba). Der Verlauf der Rk. ist in erster Linie von der Verdünnung abhängig, und zwar ist die Konz. der entstandenen Fumarsäure merklich der $^3/_2$ Potenz der Konz. der angewendeten Brombernsteinsäurelsg. proportional. Die Konz. der Fumarsäurelsg. nimmt ferner der Versuchstemperatur proportional zu. So enthält z. B. eine $^1/_{10}$ n-Brombernsteinsäurelsg. in Prozz. der Gesamtsäure nach der Umwandlung bei 50° 13,57 Proz. Fumarsäure, bei 75° 23,19 Proz., bei 100° 32,88 Proz. (23,19 ist annähernd das arithmetische Mittel aus 13,57 und 32,88). Diese Ergebnisse zeigen, daß sowohl Tanatar wie Volhard recht hatten; denn ersterer arbeitete bei niedriger Temperatur und mit verd. Lsgg., letzterer dampfte die Lsg. ein, arbeitete also bei großer Konz. und hohen Temperaturen. Die *brombernsteinsauren Salze* gaben bei ihrer Zers. stets reine Äpfelsäure, keine Spur von Fumarsäure. Ggw. von HCl befördert die Fumarsäurebildung so, daß deren Mehrbildung der zugesetzten HCl direkt proportional ist. Von der Temperatur ist diese Mehrbildung jedenfalls nicht erheblich abhängig, wohl aber von der Konz. der Brombernsteinsäurelsg., und zwar ist die Vermehrung der Fumarsäurebildung durch HCl in konz. Brombernsteinsäurelsgg. geringer als in verd. Die Details der Versuche sollen später mitgeteilt werden. S.

Louis Dubreuil. Einwirkung des Pyridins, Chinolins und Chinaldins auf Monobrombernsteinsäure [1]). — Detaillierte Beschreibung der im vorigen Jahrgange besprochenen Untersuchung [2]). S.

Louis Dubreuil. Einwirkung des Pyridins, Chinolins und Chinaldins auf Dibrombernsteinsäure [3]). — Detaillierte Beschreibung der im vorigen Jahrgang besprochenen Untersuchung [4]). Nachzutragen ist, daß *dibrombernsteinsaures Pyridin* und *Chinaldin* mit 1 Mol. Wasser kristallisieren, *dibrombernsteinsaures Chinolin* mit 2 Moll. S.

Louis Dubreuil. Einwirkung der Pyridin- und Chinolinbasen auf Brombernsteinsäureester und Dibrombernsteinsäureester [5]). — Aus einer Mischung von 1 Mol. *Brombernsteinsäureester* und 4 Moll. *Pyridin* scheiden sich nach 1 bis 2 Tagen sehr zerfließliche Kristalle vom HBr-Pyridin aus, die sich bei 191° zers. Die überstehende Fl. wird dann mit angesäuertem W. gewaschen und mit Ä. extrahiert. Derselbe hinterläßt beim Verdunsten *Fumarsäurediäthylester* vom Smp. — 2° und Sdp. 215 bis 220°. In derselben Weise werden mit Chinolin Kristalle von $(C_9H_7N)_2HBr + 2H_2O$ vom Smp. 41°, mit Chinaldin Kristalle von $(C_{10}H_9N)_2HBr + 3H_2O$ [6]) vom Smp. 54° erhalten, während die Fl. eben-

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 908—913. — [2]) Compt. rend. **137**, 1063; JB. f. 1903, S. 856. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 914—920. — [4]) Compt. rend. **137**, 1063; JB. f. 1903, S. 856. — [5]) Compt. rend. **139**, 870—871; vgl. Dubreuil, JB. f. 1903, S. 856. — [6]) Da die Chinolinbasen nicht auf Phenolphtaleïn, wohl aber auf Methylorange einwirken, kann die Analyse der Salze sehr einfach so ausgeführt werden, daß man nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Kali bis zur Endrk. titriert, wodurch die Säure bestimmt wird, dann zur selben Probe Methylorange hinzufügt und nun mit Schwefelsäure die Base austitriert. Selbst bei den zerfließlichen, schwer genau zu wägenden Salzen erfährt man so das Verhältnis von Säure zu Base.

falls Fumarsäureester liefert. *Dibrombernsteinsäureester* wurde, entweder in überschüssiger Base oder in A. gelöst, der Rk. unterworfen. Es entstanden dieselben HBr-Salze wie oben; die Fl. enthielt bei Anwendung von Chinolin oder Chinaldin *Brommaleïnsäureester* vom $Sdp._{12}$ 140°. Mit Pyridin verläuft die Rk. weniger glatt; nach einer später zu beschreibenden Methode konnte die Bildung von Brommaleïnsäureester und *Acetylendicarbonsäureester* nachgewiesen werden. *S.*

William Arthur Bone, John Joseph Sudborough und Charles Henry Graham Sprankling. Die sauren Ester der methylsubstituierten Bernsteinsäuren[1]). — Die sauren Ester wurden nach drei verschiedenen Methoden dargestellt, nämlich durch Digerieren der Anhydride mit einem kleinen Überschuß von Methylalkohol, durch partielle Hydrolyse der Dimethylester mittels der berechneten Menge methylalkoh. KOH und durch partielle Esterifizierung der Säuren mittels methylalkoh. HCl. Eine vierte Methode: Einw. von CH_3J auf die sauren Ag-Salze ergab in keinem Falle ein brauchbares Resultat. Der Hauptzweck der Arbeit war, den Einfluß der successiven *Methylierung* auf die *Dissoziations-* und *Esterifikationskonstante* zu prüfen. Letztere wird durch die Methylierung durchweg erniedrigt, bezüglich der ersteren ergab sich folgende Gesetzmäßigkeit: Eine einfache Substitution von H durch CH_3 in den Gruppen $COOH.CH_2$ oder $COOCH_3.CH_2$ erhöht stets die Dissoziationskonstante, eine doppelte Substitution erniedrigt sie. Zwischen beiden Konstanten existieren keine bestimmten Beziehungen, d. h. die Geschwindigkeit der Esterifikation ist unabhängig von der Acidität. *Bernsteinsäuremonomethylester*, $COOH.CH_2.CH_2.COOCH_3$, weiße Platten, Smp. 58°. Die Angabe, daß er in Berührung mit W. hydrolysiert werde, ist nicht richtig. *Monomethylbernsteinsäuremonomethylester*, $C_6H_{10}O_4$, Öl, $Sdp._{11-15}$ 138 bis 143°. Ist vielleicht nicht einheitlich. Zur Darst. dienten: *Monomethylbernsteinsäureanhydrid*, Smp. 37°, Sdp. 238 bis 240° (unkorr.). *Monomethylbernsteinsäuredimethylester*, Sdp. 197 bis 198°. *Cis-s-Dimethylbernsteinsäuremonomethylester*, $COOH.CHCH_3.CHCH_3.COOCH_3$, große, farblose Prismen, Smp. 38°. *Trans-s-Dimethylbernsteinsäuremonomethylester*, $C_7H_{12}O_4$, farblose Platten, Smp. 49°. *Silbersalz*, Nädelchen. *as-Dimethylbernsteinsäuremonomethylester*, $COOH.C(CH_3)_2.CH_2.COOCH_3$, aus der freien Säure und dem Anhydrid, farblose Prismen, Smp. 52°. Der *isomere Ester*, $COOH.CH_2.C(CH_3)_2.COOCH_3$, aus dem *Dimethylester* (farblose Fl., Sdp. 201 bis 202°), wurde als Öl vom $Sdp._{14}$ 141° erhalten, das nur teilweise zu schneeweißen, rhomboidischen Platten vom Smp. 40,5 bis 41° erstarrt. *Trimethylbernsteinsäuremonomethylester*, $C_8H_{14}O_4$, wurde ebenfalls in zwei verschiedenen Modifikationen erhalten, je nachdem er aus der Säure oder dem *Anhydrid* (Smp. 33°) einerseits oder dem Dimethylester andererseits dargestellt wurde. Er stellt in allen Fällen ein Öl vor, das sich auch im Vakuum nicht ohne Zers. destillieren läßt. *Tetramethylbernsteinsäuremonomethylester*, $COOH.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2.COOCH_3$, aus dem Anhydrid (Smp. 147°), bildet platte Prismen vom Smp. 63°. *Ag-Salz*: lange verfilzte Nadeln. *Fa.*

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 534—555.

L. Vanzetti und A. Coppadora. Elektrolytische Synthese der Glutarsäure[1]. *Fro.*

L. Vanzetti. Elektrolyse der organischen Dicarboxylsäuren[2]. — Bei der Elektrolyse von *Glutarsäure* erhält Vf. *Propylen*, identifiziert als *Propylenbromid*, und keine Spur von Trimethylen. *Fro.*

G. Blanc. Über die Synthese der αα-Dimethylglutarsäure und αα-Dimethyladipinsäure[3]. — Vf. bespricht die Wichtigkeit dieser Säuren für die Erkenntnis der Konstitution von Terpenderivaten und die bisher ausgeführten Synthesen der αα-Dimethylglutarsäure[4]. Er ist auf einem anderen Wege zur Synthese beider Säuren gelangt. Bei der Reduktion des αα-Dimethylbernsteinsäureesters mit Natrium und A. entsteht neben dem Glycol $CH_2OH-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2OH$ ein Lacton $C_6H_{10}O_2 = \overline{OCO-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2}$[5] vom Sdp. 201 bis 202°. Wird dasselbe 5 Stunden mit KCN auf 270° erhitzt und das Prod. mit Kalilauge hydrolysiert, so resultiert *αα-Dimethylglutarsäure*, $COOH-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-COOH$, die, durch Überführung in ihr Anhydrid ($Sdp._{16}$ 150°) gereinigt, bei 85° schm. und mit der durch Oxydation von Isolauronolsäure entstehenden Säure identisch ist. In derselben Weise wird aus αα-Dimethylglutarsäure das Lacton $C_7H_{12}O_2$ erhalten ($Sdp._{13}$ 105°), dessen *Baryumsalz* mit $1^1/_2 H_2O$ kristallisiert, und aus diesem auf dieselbe Art *αα-Dimethyladipinsäure,* identisch mit der Säure, die durch Oxydation des β-Ionons und der Dihydroisolauronsäure[6] entsteht. Aus Bzl., P. Ä. umkristallisiert, schm. sie bei 86 bis 87°. Die Bildungsweise beider Säuren beweist, daß bei der Reduktion mit Na und A. das an das CH_2 gebundene CO_2H reduziert wird. *S.*

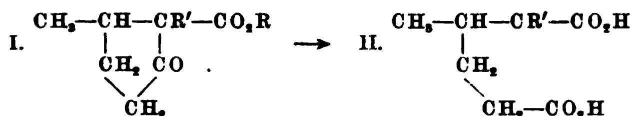
G. Blanc. Neue Synthese der αα-Dimethyladipinsäure[7]. — Die zu der Synthese der αα-Dimethylglutar- und -adipinsäure benutzten Lactone (s. d. vorigen Artikel) werden in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man statt der Ester die Anhydride, z. B. Dimethylbernsteinsäureanhydrid, mit Na und absolutem A. reduziert. In derselben Weise hat Vf. *2-Isopropylbutyrolacton* (Sdp. 228 bis 229°), *2, 2-Dimethylvalerolacton* (Sdp. 220°), *3, 3-Dimethylvalerolacton* (Smp. 30°, Sdp. 234 bis 235°) und das *Campholid* von Haller (Smp. 210°) erhalten. Er beschreibt nun eine neue Methode zur Überführung dieser Lactone in Dicarbonsäuren, z. B. des *2,2-Dimethylbutyrolactons,* $\overline{O.CO-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2}$ (Sdp. 202°) in Dimethyladipinsäure. Das Lacton wird mit PBr_5 behandelt, das Prod. durch A. in den gebromten Ester $C_2H_5OCO-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2Br$ ($Sdp._{10}$ 100°) verwandelt und dieser mit Na-Cyanessigester in den Ester $C_2H_5OCO-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH(CN)-COOC_2H_5$ ($Sdp._{15}$ 205 bis 210°) übergeführt. Mit alkoh. Kalilsg. liefert derselbe die bei 167 bis 168° schm. Säure $COOH-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH(COOH)_2$, identisch mit dem Oxydationsprod. der Dihydro-

[1] Gazz. chim. ital. **34**, I, 154—161; vgl. JB. f. 1903, S. 857. — [2] Accad. dei Lincei Rend. **13**, II, 112—120; Gazz. chim. ital. **34**, II, 504—518. — [3] Compt. rend. **138**, 579—580. — [4] Perkin u. Smith, Chem. Soc. J. **81**, 256 (1902); Blaise, Bull. soc. chim. [3] **29**, 1034; JB. f. 1903, S. 860. — [5] Die aufgelöste Formel ist der folgenden Abhandlung entnommen. — [6] Blanc, Bull. soc. chim. [3] **23**, 273 (1900). — [7] Compt. rend. **139**, 65—67.

isolauronsäure [1]), welche sich bei 180° in CO_2 und *αα-Dimethyladipinsäure* (Smp. 87°) spaltet. Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend. Das von Perkin [2]) aus Dimethylglutaconsäure erhaltene Lacton $C_6H_{10}O_2$ kann nicht 2,2-Dimethylbutyrolacton sein, weil es bei 207° (statt 202°) sd., vielmehr Isocaprolacton; wie dieses, gibt es mit HBr eine bei 100° schm. Säure (Hydrobrompyroterebinsäure). *S.*

G. Blanc. Synthese der *ββ*-Dimethyladipinsäure [3]). — Nach demselben Prinzip, wie die *αα*-, hat Vf. jetzt die *ββ*-Dimethyladipinsäure synthetisch gewonnen. *ββ*-Dimethylglutarsäureanhydrid wird zu dem *Lacton* $C_7H_{12}O_2$ reduziert, das nur die Struktur $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{CH_2-CO}{CH_2-CH_2}>O$ besitzen kann, eine campherähnliche Masse vom Smp. 34° und Sdp. 234°, l. in W. und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Durch Erhitzen desselben mit KCN auf 275° und die weitere gewöhnliche Behandlung wird *ββ-Dimethyladipinsäure*, $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{CH_2COOH}{CH_2-CH_2-COOH}$, erhalten. Sie kristallisiert in kleinen Prismen vom Smp. 87 bis 88°, ll. in W., wl. in Bzl., unl. in P.Ä und ist hiernach identisch mit der von Tiemann [4]) durch Oxydation von *α*-Ionon gewonnenen Säure. Diese Synthese bestätigt also die Auffassung Tiemanns. Die isomere von W. A. Noyes [5]) aus Bromisocapronsäureester und Natriummalonsäureester gewonnene Säure vom Smp. 102°, der dieser die Formel einer *ββ*-Dimethyladipinsäure zuschreibt, muß demnach eine andere Konstitution haben. Da die Kondensation an dem tertiären Kohlenstoff der Isocapronsäure stattfindet, so ist eine Umlagerung bei der Synthese nicht unwahrscheinlich. *S.*

Marcel Desfontaines. Über die *α*-substituierten *β*-Methyladipinsäuren [6]). — Nach Dieckmann [7]) geben die *β*-Methylcyklopentancarbonsäureester (gleich den Camphocarbonsäureestern) mit Natriumäthylat und Jodalkylen Verbb. der Form I, die durch Verseifung mit alkoh. Kali die entsprechenden *Adipinsäureester* (II) liefern:



Die Darst. der cyklischen Ketonsäureester kann nach dem Vf. entweder mit Natriumäthylat und Jodalkyl erfolgen: diese Rk. verläuft sehr schnell und gibt gute Ausbeuten, gibt aber Prodd., die schon etwas Adipinsäureester enthalten, und eignet sich daher besonders, wenn man auf Darst. der letzteren ausgeht. Oder man benutzt Natriumdraht in wasserfreiem Ä.; so wurden gewonnen: *αβ-Dimethylcyklopentanoncarbonsäuremethylester*, $Sdp._{15}$ 105 bis 106°, $D.^0 = 1{,}065$, $n_D^{20} = 1{,}450$. *αβ-Dimethylcyklopentanoncarbonsäureäthylester*, $Sdp._{15}$ 112 bis 113°, $D.^0 = 1{,}030$, $n_D^{19} = 1{,}444$. *β-Methyl-α-allylcyklopentanoncarbonsäuremethylester*, $Sdp._{15}$ 114 bis 115°. *β-Methyl-α-allylcyklopentanoncarbon-*

[1]) Blanc, Bull. soc. chim. [3] 23, 273 (1900). — [2]) Chem. Soc. J. 81, 246 (1902). — [3]) Compt. rend. 139, 800—802. — [4]) Ber. 31, 860 u. 884; JB. f. 1898, S. 1288 u. 1936. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 392 (1901). — [6]) Compt. rend. 138, 209—211. — [7]) Ber. 27, 102; JB. f. 1894, S. 940.

säureäthylester, $Sdp._{18}$ 139 bis 141° [1]). — Die dritte Methode besteht darin, daß man das geschmolzene Na durch Schütteln mit Toluol pulverisiert, das meiste Toluol abgießt und die Mischung von Diekmannschem Ester und Alkyljodür allmählich zufügt. So wurden dargestellt: *β-Methyl-α-äthylcyklopentanoncarbonsäuremethylester*, $Sdp._{15}$ 108 bis 110°, $D.^0 = 1{,}073$, $n_D^{15} = 1{,}456$. *β-Methyl-α-propylcyklopentanoncarbonsäuremethylester*, $Sdp._{22}$ 138 bis 140°. *β-Methyl-α-äthylcyklopentanoncarbonsäureäthylester*, $Sdp._{18}$ 119 bis 120°. *β-Methyl-α-propylcyklopentanoncarbonsäureäthylester*, $Sdp._{17}$ 136 bis 137°. *β-Methyl-α-isobutylcyklopentanoncarbonsäureäthylester*, $Sdp._{18}$ 188 bis 190°. Durch Einw. von alkoh. KOH auf diese Ester wurden bereitet: *αβ-Dimethyladipinsäure*, Smp. 80°, $Sdp._{18}$ 214 bis 216°. Das Dianilid schm. bei 158°. *β-Methyl-α-äthyladipinsäure*, Smp. 97 bis 98°. *β-Methyl-α-propyladipinsäure*, Smp. 110°. *β-Methyl-α-allyladipinsäure*, Smp. 104°. Die beiden letzten sind wl. in W. und gewöhnlichem Ä. *S.*

J. v. Braun. Über eine neue bequeme Darstellung der normalen Pimelinsäure [2]). — Wie der Vf. [3]) gezeigt hat, läßt sich Benzoylpiperidin durch PCl_5 oder PBr_5 in ein Gemenge von Benzonitril und 1,5-Dichlor- bzw. 1,5-Dibrompentan verwandeln. Durch Ersetzung des Halogens durch CN wird *Pimelinsäurenitril*, $CN(CH_2)_5CN$, gewonnen. Zu seiner Darst. ist es nicht erforderlich, das Benzonitril vorher abzuscheiden, da es sich vom Pimelinsäurenitril durch Dest. leicht trennen läßt. Obiges Gemenge wird also mit 2 Moll. KCN in wäss.-alkoh. Lsg. erwärmt. Die Rk. verläuft mit dem Bromid viel schneller als mit dem Chlorid. Das neue Nitril ist eine fast geruchlose, farblose Fl. vom $Sdp._{12}$ 171 bis 172°, unl. in W., mit den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, in allen Verhältnissen mischbar. Mitunter, namentlich bei zu kurzem Kochen mit KCN, wird ein festes Nebenprod. in Form weißer, bei 123° schm. Blättchen gewonnen, deren Natur noch unbekannt blieb. Zur Überführung in *Pimelinsäure* wird das Nitril am besten mit 4 Tln. HCl (D. = 1,19) unter Druck auf 120° erwärmt. Die Säure wird sofort rein, vom Smp. 103 bis 104°, erhalten. Die Ausbeute, auf das Piperidin bezogen, beträgt gegen 60 Proz. der theoretischen, d. h. etwas mehr als das gleiche Gew. [4]). *S.*

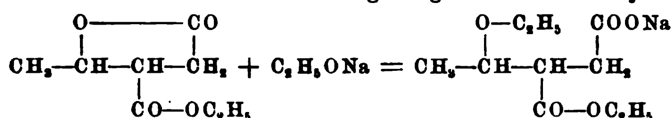
Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Rudolph Fittig. Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Fünfte Abhandlung [5]). — *Über die Aticonsäuren.*

I. Oscar Scheen. Umwandlung der Methylparaconsäure in die Methylitaconsäure und Versuche zur Gewinnung von Methylaticonsäuren [6]). — Die Methode zur Darst. von *Methylparaconsäure* aus

[1]) Schon von Haller u. Desfontaines (Compt. rend. **136**, 1613; JB. f. 1903, S. 105) beschrieben. — [2]) Ber. **37**, 3588—3591. — [3]) Daselbst, S. 2915. — [4]) In einer Nachschrift weist Vf. darauf hin, daß ganz kürzlich J. L. Hamonet (Compt. rend. **139**, 59) 1,5-Dijodpentan dargestellt und in Pimelinsäure übergeführt hat. — [5]) Ann. Chem. **330**, 292—361; das Referat über die IV. Abhandlung s. JB. f. 1899, S. 1032 f. — [6]) Ann. Chem. **330**, 306—314.

Acetobernsteinsäureester wurde durch Beschleunigung der Rk. und häufiges Neutralisieren mit verd. H_2SO_4 wesentlich verbessert und die Ausbeute auf 45 bis 47 Proz. der berechneten Menge gesteigert. Ihr *Äthylester* ist eine glycerindicke Fl. vom Sdp. 273°. Bei der Einw. von Natriumäthylat auf denselben wurden nur 30 bis 35 Proz. der berechneten Ausbeute an Methylitaconsäure gewonnen. Deshalb wurde das dickflüssige Nebenprod. der Rk. untersucht und nach dem Verestern als *Oxäthyläthylbernsteinsäureester* erkannt. Er entsteht aus dem Methylparaconsäureester durch einfache Anlagerung von Natriumäthylat:



Er bildet eine glycerindicke Fl. vom Sdp. 253 bis 255° und angenehmem aber durchdringendem Geruch. Die durch Verseifung erhaltene *Oxäthyläthylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_5$, ist farblos und zähflüssig (noch bei — 18°), äußerst ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., in W. nur bei gutem Durchschütteln. Das *Calciumsalz*, $C_8H_{12}O_5Ca + 1$ bis $1^1/_2 H_2O$, scheidet sich beim Erhitzen seiner kalt gesättigten Lsg. als grobkörnige Masse ab. Wird bei 120° wasserfrei. *Baryumsalz*, $C_8H_{12}O_5Ba$; weiße, glänzende, in kaltem W. sll. Krusten. Fast ebenso in w. W., unl. in A. *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_5Ag_2$; amorpher, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Durch Erhitzen der Säure mit rauchender HCl auf 140° wurde Methylparaconsäure regeneriert. Der Versuch, eine Methylaticonsäure durch Kochen aus Methylitaconsäure mit Natronlauge darzustellen, blieb erfolglos; der größte Tl. der Methylitaconsäure blieb unverändert, ein sehr kleiner Tl. wurde in Methylparaconsäure zurückverwandelt.

II. Walther Friedmann. Derivate der Dimethylaticonsäure[1]). — Ein Dibromid der *Dimethylaticonsäure* konnte nicht isoliert werden, indem alsbald Bromisoterebinsäure gebildet wurde. Für die Darst. des Isoheptodilactons und der Oxyisoterebinsäure werden vereinfachte Vorschriften gegeben. Die vermeintliche Schwierigkeit der Spaltung der Lactonringe in beiden Verbb. wurde als irrig erkannt. Das Isoheptodilacton läßt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge titrieren und verhält sich dabei wie eine einbasische Säure. Die Aufspaltung des zweiten Lactonringes erfolgte sehr viel langsamer; aus der angesäuerten und im Vakuum konz. Lösung wurde durch Chlf. nur wieder Dilacton, keine Oxysäure aufgenommen. In der Wärme des Wasserbades verhielt sich das Dilacton ebenso. Oxyisoterebinsäure wurde nach dem Neutralisieren durch ein zweites Mol. Natron in der Kälte ebenfalls langsam gespalten. Äther entzog dann der angesäuerten und im Vakuum konz. Lsg. nur Oxyisoterebinsäure (Smp. 163°), Dilacton war nicht gebildet. In der Wärme erfolgte die Aufspaltung der Oxyisoterebinsäure kaum schneller, jedoch unter Bildung einer sehr geringen Menge Isoheptodilacton. Die früher (a. a. O.) durch langes Kochen mit Baryt erhaltenen Salze konnten hiernach nicht mehr die der entsprechenden Oxysäuren sein und wurden deshalb neu untersucht. Die *Baryum-*

---

[1]) Ann. Chem. **330**, 314—324; vgl. JB. f. 1899, S. 1040 ff.

salze der zweibasischen Dioxysäuren wurden mit den zur Lsg. der Lactonringe berechneten Mengen Baryt dargestellt. Das aus dem Dilacton erhaltene Salz, $C_7H_{10}O_6Ba + \frac{1}{2}H_2O$, wurde erst durch vollständiges Eintrocknen im Vakuum als kristallinische, sehr hygroskopische, in W. sll. Masse erhalten. Es wird bei 120 bis 125° wasserfrei und gibt mit Säuren wieder das Dilacton. Das aus Oxyisoterebinsäure erhaltene Baryumsalz schied sich beim Verdunsten im Vakuum in kleinen, konzentrisch gruppierten, an der Luft verwitternden Nadeln, $C_7H_{10}O_6Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, aus, die bei 100° $2H_2O$, den Rest bei 120 bis 125° abgeben. Durch Umkristallisieren aus w. W. werden dieselben Kristalle erhalten. Ziemlich schwer l. in w. W. Durch Säuren wird Oxyisoterebinsäure zurückerhalten. Beide Salze werden durch längeres Kochen zersetzt und liefern hierbei die früher[1]) beschriebenen, äußerst ll. Salze, aus denen durch Säuren nur ölige, dickflüssige Substanzen zu erhalten sind. Eine Überführung der Oxylactonsäure in das Dilacton oder umgekehrt durch Kochen mit Basen ist also nicht zu erreichen. *Baryumsalze der einbasischen Lactonsäuren.* Das aus Oxyisoterebinsäure durch die berechnete Menge Barytlösung erhaltene Salz, $(C_7H_9O_5)_2Ba$, ist schon beschrieben[2]). Es enthält aber nicht 1, sondern 2 H_2O. (Ebenso ist der Wassergehalt des *Ca-Salzes*, sowie der der Salze von *Isoterebilensäure* und *Isoterebinsäure* doppelt so groß, als dort angegeben.) Das Heptodilacton liefert in derselben Weise ein isomeres *Baryumsalz*, $(C_9H_9O_5)_2Ba + H_2O$. Es wird durch vollständiges Verdunsten im Vakuum oder durch Zusatz von A. zur konz. wäss. Lsg. kristallinisch erhalten. Bei 100° wasserfrei. Mit Säuren entsteht wieder das Dilacton. Die *Umwandlung der Oxyisoterebinsäure in Isoheptodilacton* gelang nach mehreren Mißerfolgen schließlich durch Stehenlassen der Säure mit überschüssiger Natronlauge in der Kälte; sie nimmt mit der Zeit zu und dürfte allmählich vollständig werden (beobachtet wurden bis 64 Proz.), da die inverse Rk. nicht stattfindet. Die früher als rätselhaft angesehene Bildung von Dimethylaticonsäure durch Behandlung von Bromisoterebinsäure mit Natriumamalgam wird nun[3]) durch Vergleichung mit der Einw. von H auf die Dibromide ungesättigter Säuren und durch die Bindung des Broms an tertiären Kohlenstoff vollständig erklärlich gefunden.

III. Adolf Breslauer. Derivate der Phenylaticonsäure[4]). — Die schon früher[5]) erwähnte, aus Phenylaticonsäure und Brom entstehende gebromte Lactonsäure, $C_{11}H_9BrO_4$, welche jetzt *Phenylbromisoparaconsäure* genannt wird, wird am reichlichsten erhalten, indem man Phenylaticonsäure in wenig heißem W. löst und so lange schüttelt, bis die Säure sich wieder klein kristallisiert ausgeschieden hat, dann mit Eis kühlt und im zerstreuten Lichte 1 Mol. Brom tropfenweise zufügt, wobei die suspendierte Säure unkristallinisch wird. Am nächsten Tage wird sie abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Chlf. kristallisiert. Sie unterscheidet sich von den isomeren, von Fittig und Leoni[6]) aus Phenylitaconsäure erhaltenen Säuren (deren Smpp. 99° und 144° bestätigt

[1]) JB. f. 1899, S. 1041 u. 1042. — [2]) A. a. O. — [3]) Siehe Einleitung, S. 295. — [4]) Ann. Chem. 330, 325—331; vorl. Mitteilung Ber. 33, 1294. — [5]) JB. f. 1899, S. 1058, Anm. 1. — [6]) JB. f. 1890, S. 1680.

werden) durch ihren Smp. 147° und die Kristallform. Die sehr zerbrechlichen, von Soellner mikroskopisch geprüften Kristalle sind leistenförmige, stark gestreifte Prismen mit sehr kleinen Pyramiden- und Domenflächen, die auf der Prismenfläche eine schiefe Auslöschung zeigen. Beim Kochen mit W. geht die Säure, ebenso wie die Isomeren, glatt in Benzoylpropionsäure über. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert die Phenylbromisoparaconsäure neben Phenylparaconsäure geringere Mengen einer isomeren *Phenylisoparaconsäure*, $C_{11}H_{10}O_4$, gleichgültig, ob die Rk. in alkalischer oder schwach saurer Lsg. vor sich geht. Die neue Säure ist optisch inaktiv; sie kristallisiert aus heißem W., Ä. oder Ä.-P.Ä. in wasserfreien, tafelförmigen, monosymmetrischen Kristallen vom Smp. 170°. Sie löst sich äußerst schwer in kaltem Ä., leichter in A., nicht in CS_2, Chlf., Bzl., P.Ä. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_9O_4)_2Ba$, wird durch vollständiges Verdunsten der Lsg. als kristallinische, ll. Masse erhalten. Das durch Kochen mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ dargestellte *Baryumsalz der zweibasischen Oxysäure*, $C_{11}H_{10}O_5Ba$ (bei 140° getrocknet), ist kristallinisch, in kaltem wie heißem W. schwerl. Die daraus isolierte Säure geht sofort unter Wasserabspaltung in Phenylisoparaconsäure zurück.

IV. Paul Jehl. Über die isomeren Phenylparaconsäuren[1]). — Die genaue Vergleichung beider Säuren wurde durch eine von Fichter[2]) aufgefundene einfachere Darst. der *Phenylisoparaconsäure* ermöglicht. Diese besteht darin, *Phenylparaconsäure* (1 Mol.) mit 20 Moll. NaOH in 20%iger Lsg. 24 Std. zu kochen. Die erhaltene Lsg. wird mit HCl so angesäuert, daß sie nicht über 20° warm wird. Die hierdurch abgeschiedene Phenylitaconsäure wird nach 10 Min. schnell abgesaugt, das Filtrat mit Ä. ausgeschüttelt und der Ätherrückstand mit kleinen Mengen Chlf. ausgezogen. Dieses löst wesentlich Phenylparaconsäure und läßt die Isosäure ungelöst. Beide Säuren werden durch Kristallisation aus viel W. und mechanische Trennung der Kristalle weiter gesondert, die Isosäure endlich aus Ä. umkristallisiert. Im Durchschnitt wurden erhalten 22 bis 25 Proz. Phenylitaconsäure, 30 bis 33 Proz. Phenylisoparaconsäure, 40 bis 46 Proz. Phenylparaconsäure, kleine Mengen von Phenylaticonsäure und harzigen Stoffen. Umgekehrt wird Phenylisoparaconsäure durch Kochen mit NaOH in Phenylparaconsäure übergeführt, so daß ein Gleichgewicht eintritt. Jedoch entsteht bei letzterer Rk. viel weniger Phenylitaconsäure (7 Proz. neben 61 Proz. Phenylparaconsäure und 31 Proz. unveränderter Isosäure), was dafür spricht, daß sie nicht direkt aus der Isosäure entsteht. Die wasserfreie Phenylparaconsäure verhielt sich beim Schmelzen genau so, wie Fittig und Röders[3]) angegeben. Auf Phenylisoparaconsäure wirkt W. erst bei 180° ein, wobei Phenylparaconsäure, Phenylisocrotonsäure und Phenylbutyrolacton entstehen; kochende verdünnte HCl führt die Isosäure fast ganz in Phenylparaconsäure über neben kleinen Mengen von Phenylisocrotonsäure und Butyrolacton. Nach dem Kochen mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ wird beim Ansäuern die Phenylisoparaconsäure

[1]) Ann. Chem. **330**, 332—352; vorläufige Mitteilung Ber. **33**, 1294. — [2]) Ber. **33**, 1453 (1900). — [3]) JB. f. 1890, S. 1482. Dort ist jedoch nicht berichtet, daß die geschmolzene Säure bei der Berührung mit einer Spur der bei 121° schmelzenden sofort erstarrt und nun erst bei 121° wieder schmilzt.

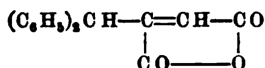
unverändert wiedergewonnen. Bei der trockenen Dest. geht letztere Säure teilweise unverändert über, die Hauptmenge zerfällt nach intermediärer Umwandlung in Phenylparaconsäure, wie diese in Phenylisocrotonsäure, Phenylbutyrolacton und α-Naphtol. Dagegen geht Phenylparaconsäure beim Erhitzen *nicht* in die isomere Säure über. — Die Phenylisoparaconsäure kann ebenso wie die Phenylparaconsäure[1]) mittels des Strychninsalzes in ihre optisch aktiven Komponenten zerlegt werden, und zwar wurde die Sättigung der Phenylisoparaconsäure mit Strychnin in kochender wäss. Lsg., die der Phenylparaconsäure nach dem Vorgange von Kreutz in alkoh. Lsg. bewirkt, weil das phenylparaconsaure Strychnin in W. zu wl. ist. Aus der Lsg. des phenylisoparaconsauren Strychnins kristallisiert zuerst das Salz der rechtsdrehenden Säure. Bezüglich der weiteren Trennung muß auf das Original verwiesen werden. Alle 6 stereoisomeren Säuren wurden in gut ausgebildeten Kristallen gewonnen, deren Formen abgebildet und näher beschrieben werden. Besonders wird hervorgehoben, daß an keiner der 4 aktiven Phenylparaconsäuren Hemiëdrie oder Enantiomorphismus nachgewiesen werden konnte, dagegen zeigt sich bei einigen Hemimorphismus. Der Wassergehalt der aktiven Formen stimmt mit dem der zugehörigen racemischen überein. Bemerkenswert ist, daß der Smp. der racemischen Formen um 14 bzw. 12° *tiefer* liegt als der der entsprechenden aktiven. Die Drehung der aktiven Formen der Phenylparaconsäure ist in alkoh. und Eisessiglsg. nur von verschiedener Größe, die der Phenylisoparaconsäure aber von entgegengesetzter Richtung. Die Benennung der Drehung gilt für die alkoh. Lsg. Die Einheit des elektrischen Leitungsvermögens $\varkappa$ ist das Leitvermögen eines Körpers, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt

Übersicht der 6 stereoisomeren Phenylparaconsäuren.

Racemische	Phenylparaconsäure (wasserfrei), Smp. 121° (Sdp. 106°)		Phenylisoparaconsäure Smp. 170°	
Kristallform	Monoklin holoëdrisch, hemimorph $a:b:c = 1,3644:1:2,4853$. $\beta = 87°\,55'$		Monoklin holoëdrisch $a:b:c = 2,6842:1:2,1225$. $\beta = 80°\,23'$	
Leitungsvermögen	$\varkappa = 0,000480$		$\varkappa = 0,000404$	
Optisch aktive	linksdreh.	rechtsdreh.	linksdreh.	rechtsdreh.
Smp.	134°	134°	182°	182°
Kristallform	rhombisch $a:b:c = 1,0886:1:x$		rhombisch, hemimorph $a:b:c = 0,9022:1:2,4024$	
Smp.d.Strychninsalzes	197—202°	100—102°	165—170°	120—130°
$[\alpha]_D^{20}$ in Alkohol	— 65,33[2])	+ 64,33[3])	— 14,51[6])	+ 14,72[7])
$[\alpha]_D^{20}$ in Eisessig	— 76,34[4])	+ 75,91[5])	+ 7,29[8])	— 6,95[9])

[1]) Kreutz, Ann. Chem. **321**, 127 (1902). — [2]) p (Proz.-Gehalt der Lsg.) $= 9,0517$, d (D. der Lsg.) $= 0,8302$. — [3]) $p = 9,2546$, $d = 0,8321$. — [4]) $p = 4,4250$, $d = 1,0567$. — [5]) $p = 5,0202$, $d = 1,0561$. — [6]) $p = 7,4360$, $d = 0,8153$. — [7]) $p = 7,6485$, $d = 0,8171$. — [8]) $p = 3,0904$, $d = 1,0642$. — [9]) $p = 5,1511$, $d = 1,0610$.

V. Alfred Rieche. Umlagerungen der Diphenylitaconsäure [1]. — Die nach den Angaben von Stobbe [2]) dargestellte Säure wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Beim Destillieren unter Luftdruck gab sie ein Destillat von Benzophenon; der kohlige Rückstand gab an kochendes W. kleine Mengen einer rötlichen, bei 204° schm. Substanz ab. Beim Schmelzen von Diphenylitaconsäure unter 10 bis 20 mm Druck bei 170 bis 180° entsteht das von Stobbe und Kohlmann [3]) beschriebene *Diphenylitaconsäureanhydrid*, $C_{17}H_{12}O_3$, das bei 147 bis 150° unter Zers. schm. Daneben entsteht in sehr geringer Menge das isomere *Diphenylcitraconsäureanhydrid*,



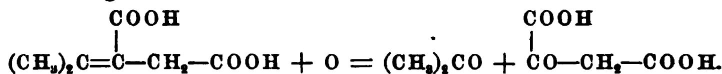
das sich auch beim Schmelzen des Itaanhydrids in sehr kleiner Menge (0,9 Proz.) bildet und so dargestellt wurde. Das Citraanhydrid ist in w. Chlf. und CS_2 ll. und kristallisiert aus letzterem in glänzenden, flachen Prismen. Ziemlich l. in Ä. Aus Bzl. kristallisiert es in schönen Tafeln mit 1 Mol. Kristallbzl. Durch W. von 70 bis 80° wird es nur unvollständig hydratisiert, leichter durch w. Sodalsg. Die *Diphenylcitraconsäure*, $C_{17}H_{14}O_4$, schm. unscharf unter Gasentw. bei 105 bis 115° und geht sehr leicht, schon bei der Fällung durch HCl, sowie beim Umkristallisieren aus w. Lösungsmitteln partiell in das Anhydrid über. Sie ist ll. in Ä., sehr wenig in W. und CS_2, mehr in Chlf. und Bzl. Aus letzterer Lsg. wird sie durch P. Ä. in flachen Prismen ausgeschieden. Das *Calciumsalz*, $C_{17}H_{12}O_4Ca + 2H_2O$, fällt aus der mit NH_3 neutralisierten Lsg. durch $CaCl_2$ in sternförmig angeordneten Nadeln. Das *Baryumsalz*, $C_{17}H_{12}O_4Ba + 3^1/_2H_2O$, scheidet sich aus der analogen Mischung erst beim Erwärmen in flachen, in W. wl. Säulen aus. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{12}O_4Ag_2$, wird als flockiger, ziemlich lichtbeständiger, in heißem W. unl. Niederschlag erhalten. Durch längeres Kochen mit Natronlauge wird Diphenylcitraconsäure vollständig in Diphenylitaconsäure verwandelt. Dagegen wird sie weder durch Einw. von Brom im Sonnenlicht, noch durch Einw. von Salpetersäure in eine Mesasäure übergeführt. Durch Natriumamalgam wird die Diphenylcitraconsäure leicht und vollständig in *Diphenylbrenzweinsäure* verwandelt. *S.*

Rudolph Fittig. Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. [VI. Abhandlung] [4]). — Bereits am Schlusse der IV. Abhandlung [5]) sind die Resultate der *Oxydation* einer Anzahl *zweibasischer ungesättigter Säuren* mitgeteilt. Die Versuche wurden nun auf eine größere Zahl von Säuren ausgedehnt und nur die Citraconsäuren, deren Bearbeitung Schwierigkeiten bietet, ausgeschlossen, nachdem die früheren Versuche ergeben hatten, daß sie genau dieselben Oxydationsprodd. geben wie die entsprechenden Mesaconsäuren. Außerdem wurden die Bromierungsprodd. der Methylitaconsäure und der Isobutylitaconsäure eingehend studiert.

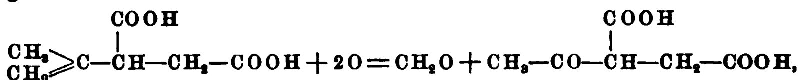
---

[1]) Ann. Chem. 330, 352—361. — [2]) Daselbst 308, 89; JB. f. 1899, S. 1853. — [3]) Ann. Chem. 308, 98; JB. f. 1899, S. 1855. — [4]) Ann. Chem. 331, 88—150. — [5]) Daselbst 305, 41—52; JB. f. 1899, S. 1058—1060.

I. August Schwärtzlin. Oxydation der Dimethylitaconsäure und Dimethylaticonsäure [1]). — Bei der in der gewöhnlichen Weise ausgeführten Oxydation der Dimethylitaconsäure in alkalischer Lsg. mit $KMnO_4$ wurden Aceton, Essigsäure und Oxalsäure erhalten; als jedoch stärkere Erwärmung bei der Verarbeitung des Oxydationsprod. vermieden wurde, gelang es, die von Fenton und Jones [2]) beschriebene, bei 176 bis 180° unter plötzlicher Zers. schm. Form der *Oxalessigsäure* zu erhalten. Dieselbe geht nur aus stark schwefelsaurer Lsg. in Ä. über und kristallisiert daraus in schönen, weißen Aggregaten, die sich langsam in kaltem, leichter, aber unter Zers. in heißem W. lösen. Einmal isoliert, ist sie in Ä. ziemlich l., ebenso in A. und Aceton, schwerer in Chlf. und Bzl. Das *Silbersalz*, $C_4H_2O_5Ag_2$, kristallisiert aus kaltem W. im Dunkeln in kleinen, prismatischen Kristallen. Die wäss. Lsg. zers. sich beim Erhitzen. Mit Phenylhydrazin wurde das von Wislicenus [3]) und Buchner [4]) aus Oxalessigester dargestellte Phenylhydrazon, $C_{10}H_{10}N_2O_4$, Smp. 98 bis 102°, erhalten und daraus durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 die aus Ä. in farblosen Nadeln kristallisierende *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure*, $C_{10}H_8N_2O_3$. Sie schm. unter Zers. zwischen 240 und 263° und löst sich in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe. — Die Bildung der Oxalessigsäure verläuft nach der Gleichung:

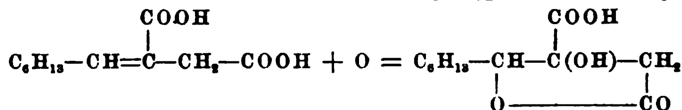


Dimethylaticonsäure lieferte, in derselben Weise oxydiert, als Hauptprodd. Formaldehyd [5]) und *Lävulinsäure*, letztere jedenfalls aus zuerst gebildeter Acetobernsteinsäure entstanden



daneben in geringerer Menge *Isoheptodilacton* [6]).

II. Johann Simon. Oxydation der Hexylitaconsäure und Hexylaticonsäure [7]). — Durch die lange Kohlenstoffkette des Hexyls ist die Itaconsäure gegen $KMnO_4$ bedeutend beständiger geworden. Die Hexylitaconsäure erleidet nur zum kleineren Teile eine Spaltung, als deren Prodd. Önanthaldehyd und Oxalsäure nachgewiesen wurden, zum größeren wird sie in normaler Weise zu *Hexyloxyparaconsäure* oxydiert:



Die neue Säure, aus ihrem schwer l. Ca-Salze durch HCl und Ä. abgeschieden, kristallisiert aus Ä. in großen, wasserklaren Tafeln vom

[1]) Ann. Chem. **331**, 97—109; vorläufige Mitteilung Ber. **33**, 1295. — [2]) Chem. Soc. J. **77**, 77 (1900). — [3]) JB. f. 1886, S. 1353. — [4]) JB. f. 1890, S. 1442. — [5]) Dieser wurde u. a. durch Bildung von *Hexamethylentetramin* nachgewiesen. Vf. stellte gegenüber abweichenden Angaben von Wohl und von Butlerow fest, daß dasselbe *regulär* kristallisiert, und zwar in Form des Rhombendodekaëders. — [6]) JB. f. 1899, S. 1041. — [7]) Ann. Chem. **331**, 110—123.

Smp. 103 bis 104°. System rhombisch. $a:b:c = 0,82241:1:1,48675$. Kristalle dünntafelig nach der Basis. Ziemlich schwerl. in k. W., ll. in w. W. und in Ä., kaum in kaltem Bzl. Die Gewinnung des *Ba-Salzes*, $(C_{11}H_{17}O_5)_2Ba$, wurde durch Ausscheidung klebriger Massen erschwert, endlich gelang die Gewinnung in schönen flachen Kristallnadeln. Dasselbe gilt für das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{17}O_5)_2Ca + 2^1/_2 H_2O$, das, einmal in langen Nadeln kristallisiert, sich in kaltem W. leicht löst. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{17}O_5Ag$, ein käsiger Niederschlag, löst sich in w. W. ziemlich leicht, aber unter starker Zers. Mit freien Basen erwärmt, gibt Hexyloxyparaconsäure die viel schwerer l. Salze der *Hexylitaweinsäure*. So wird durch Vermischen einer heißen Lsg. von hexyloxyparaconsaurem Baryum mit heißem Barytwasser sofort ein Niederschlag von *hexylitaweinsaurem Baryum*, $C_{11}H_{18}O_6Ba$, erhalten. Das analog dargestellte *Calciumsalz*, $C_{11}H_{18}O_6Ca$, ist in heißem W. etwas leichter l. Freie Hexylitaweinsäure zu erhalten, gelang nicht, an ihrer Stelle resultierte Hexyloxyparaconsäure. — 2. Bei der Oxydation der *Hexylaticonsäure*, die aus Hexylitaconsäure nach einem verbesserten Verfahren[1]) dargestellt wurde, wurde als fast einziges Prod. eine zweibasische Säure, $C_{11}H_{18}O_5$ ($= C_{11}H_{18}O_4 + O$), erhalten, die aus heißem W. in Nädelchen vom Smp. 120 bis 127° kristallisierte, sll. in Ä. und Chlf., ziemlich l. in heißem W., wenig in CS_2. Das Ba- und Ca-Salz sind nicht kristallisierbar und entsprechen nach dem Trocknen bei 100° den Formeln $C_{11}H_{18}O_6Ba$ bzw. $C_{11}H_{18}O_6Ca$. Da jedoch das *Silbersalz*, ein weißer, ziemlich lichtempfindlicher, in W. ziemlich l. Niederschlag, die Zus. $C_{11}H_{16}O_5Ag_2$ hat, so ist es wahrscheinlich, daß das Ba- und Ca-Salz die Formeln $C_{11}H_{16}O_5Ba + H_2O$ bzw. $C_{11}H_{16}O_5Ca + H_2O$ haben. Der Wassergehalt läßt sich wegen Zers. oberhalb 100° nicht direkt bestimmen. Auch das sonstige Verhalten der Säure spricht gegen ihre Auffassung als Lactonsäure. Die Bindungsweise des fünften O-Atoms bleibt zweifelhaft. Von der früher[2]) aus Bromhexylisoparaconsäure durch NaOH erhaltenen Säure, $C_{11}H_{18}O_5$, ist sie verschieden. Neben dieser Säure wurde in kleiner Menge ein neutraler Körper, $C_{11}H_{18}O_4$, erhalten, der aus absolutem Ä. in kleinen harten, büschelig gruppierten Nadeln kristallisiert, die bei 185 bis 186° unter Zers. schm. Er ist in Ä. und Chlf. schwerl., fast unl. in kaltem W., langsam und mit neutraler Rk. in w. W. Er ist wahrscheinlich das zu der zweibasischen Säure gehörige Dilacton. Von dem früher[2]) erhaltenen Dilacton ist er ebenfalls verschieden.

III. Wilhelm Dannenberg. Oxydation der Methyl- und Äthylmesaconsäure[3]). — Die Säuren wurden nach Walden[4]) aus Äthyl- und Propylacetessigester bereitet. Die Oxydation wurde mit $KMnO_4$ in schwach alkalischer Lsg. bei 0° ausgeführt, das Filtrat von MnO_2 mit H_2SO_4 angesäuert und im Dampfstrome destilliert, das Destillat mit $BaCO_3$ gesättigt. Das so erhaltene *Ba-Salz*, $(C_4H_5O_3)_2Ba + H_2O$, war das der von Claisen[5]) näher beschriebenen *Methylbrenz-*

---

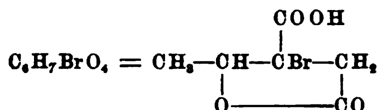
[1]) Dieses bestand wesentlich darin, daß die Hexylitaconsäure ohne Unterbrechung 10 Stdn. lang mit 20%iger Natronlauge gekocht wurde. Bezüglich der Abscheidung der Säure muß auf das Original verwiesen werden. — [2]) JB. f. 1899, S. 1055. — [3]) Ann. Chem. 331, 123—134. — [4]) JB. f. 1891 S. 1680. — [5]) JB. f. 1880, S. 792.

traubensäure. Das daraus dargestellte *Phenylhydrazon* schm. bei 144 bis 145°. Die Mutterlauge der Ba-Salze enthielt nur noch Ameisensäure. Im Rückstande von der Dest. wurden außer unveränderter Methylmesaconsäure Oxalsäure und Malonsäure aufgefunden; die Oxydation entspricht der Formel $CH_3-CH_2-C(COOH)=CH-COOH + 3O = CH_3-CH_2-CO-COOH + COOH-COOH$. — Äthylmesaconsäure gab in analoger Weise als Hauptprod. *Äthylbrenztraubensäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CO-COOH$, deren Eigenschaften von Moritz [1]) wohl nur ungenau beschrieben sind. Sie destilliert unzers. bei 179° und bleibt bei — 14° noch flüssig; ist ll. in Ä., Chlf., CS_2, Bzl., sogar in P. Ä., weniger in W. Das *Ba-Salz*, $(C_5H_7O_3)_2Ba + H_2O$, bildet glänzende Blättchen, ll. in heißem W., ziemlich schwer in kaltem. Viel leichter l. ist das *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$. Das *Silbersalz*, $C_5H_7O_3Ag$, farblose Nädelchen, läßt sich aus heißem W. umkristallisieren, schwärzt sich aber leicht am Licht. Das *Phenylhydrazon*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, das durch Zusatz von P. Ä. zur Lsg. in Ä. in hellgelben Nadeln gewonnen wird, schm. bei 114 und 115°, also auch abweichend von der Angabe Brunners [2]) (98°). Durch Natriumamalgam wurde die Äthylbrenztraubensäure in die von Menozzi [3]) beschriebene *α-Oxyvaleriansäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)COOH$, übergeführt. Der Smp. der ganz wasserfreien Säure lag bei 34°. Das *Zn-Salz* entsprach der Formel $(C_5H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$; glänzende, zu Sternen vereinigte Nädelchen. Die Mutterlauge des äthylbrenztraubensauren Ba ergab nach der Red. mit Natriumamalgam normale Buttersäure und Ameisensäure. Der Rückstand von der Dampfdest. enthielt Oxalsäure und Malonsäure.

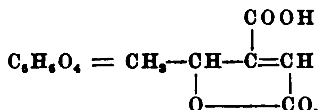
IV. Oscar Scheen. Einw. von Brom auf die Methylitaconsäure, und Jacob Kraencker. Einwirkung von Brom auf Isobutylitaconsäure [4]). — Zu einer mit Eis gekühlten Suspension von Methylitaconsäure in 2 Tln. W. wurde unter Schütteln 1 Mol. Brom langsam zugetropft. Die Mischung wurde allmählich klar, trübte sich aber bald darauf unter Abscheidung von *Methylitaconsäuredibromid (Methylitadibrombrenzweinsäure)*, $CH_3-CHBr-CBr(COOH)-CH_2-COOH$. Das Filtrat enthielt weitere Anteile desselben neben wenig Methylbromparaconsäure, die aus ersterem durch Abspaltung von HBr entstanden war. Beide wurden durch Chlf. getrennt. Die Methylitadibrombrenzweinsäure wird aus äther. Lsg. durch P. Ä. in Drusen oder kleinen glänzenden, zugespitzten Säulchen abgeschieden. Sie schm. bei 174° (bei schnellem Erhitzen 178°) unter Zers., ist äußerst ll. in A. und Ä., unl. in P. Ä. und Chlf., fast unl. in kaltem W. In w. W. löst sie sich anfangs fast unzersetzt, erleidet aber bald Zers. unter Gasentw. Nach vollständiger Zers. auf dem sd. Wasserbade enthielt die Lsg. neben einer kleinen Menge Methylaconsäure als Hauptprod. *Brompentensäure*, $CH_3-CH=CBr-CH_2-COOH$. Diese kristallisiert aus w. W. in dünnen, durchsichtigen Tafeln vom Smp. 54°, ist sll. in A., Ä. und Chlf., ll. in w. P. Ä., woraus sie sich beim Erkalten in schönen dünnen, perlmutterglänzenden Tafeln ausscheidet. Ihre Formel ergibt sich durch Red. mittels Natriumamalgam zu $\beta\gamma$-Pentensäure, die sich mit Brom zu der

[1]) JB. f. 1881, S. 722. — [2]) JB. f. 1894, S. 999. — [3]) JB. f. 1884, S. 1138. — [4]) Ann. Chem. 331, 134—150.

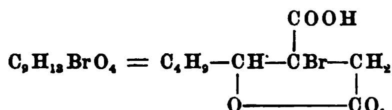
früher[1]) beschriebenen $\beta\gamma$-Dibromvaleriansäure verbindet. — *Methylbromparaconsäure,*



kristallisiert am besten aus Chlf. in kleinen, an der Luft sich bald trübenden Würfeln, die bei 138° unter Zers. schm. Sie ist sll. in A., Ä. und w. W., ziemlich schwer in kaltem W. und w. Chlf. Durch Natriumamalgam wird sie in *Methylparaconsäure* übergeführt. *Methylaconsäure,*



wird durch andauerndes Kochen von Methylbromparaconsäure mit W. gewonnen. Sie kristallisiert aus w. W. in charakteristischen, aus kleinen Säulchen zusammengesetzten Drusen und schm. unzersetzt bei 159 bis 160°. Ll. in A. und Ä., schwerer in w. Chlf., unl. in P. Ä. Das mittels $BaCO_3$ dargestellte *Ba-Salz*, $(C_6H_5O_4)_2Ba$, darf nur bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet werden und kristallisiert in glänzenden Nadeln, äußerst ll. in W., unl. in A. Das amorphe *Ca-Salz*, $(C_6H_5O_4)_2Ca$, ist in gewöhnlichem A. ll., in absolutem unl. Durch Natriumamalgam wird die Methylaconsäure zu Methylparaconsäure reduziert. — Wird *Isobutylitaconsäure* in derselben Weise wie Methylitaconsäure mit Brom behandelt, so bildet sich als Hauptprod. ihr Dibromid, daneben (höchstens $^1/_{10}$ jenes) Isobutylbromparaconsäure. Die schwierige Trennung beider wolle man aus dem Original ersehen. *Isobutylitaconsäuredibromid (Isobutylitadibrombrenzweinsäure)*, $C_4H_9-CHBr-CBr(COOH)-CH_2COOH$, scheidet sich aus ihren Lsgg. stets pulverig oder in weißen Warzen (Krusten) ab und schm. unter Zers. bei 168 bis 171°. Sie ist sll. in Ä., ziemlich schwer in Chlf., auch in w., noch schwerer in P. Ä. In kaltem W. ist sie kaum l., beim Erwärmen damit zers. sie sich unter CO_2-Entw. Nachdem diese beendigt ist, enthält die Lsg. als Hauptprod. Bromisoctensäure, daneben die schon früher[2]) beschriebene *Isobutaconsäure* und eine kleine Menge der oben erwähnten *Isobutylbromparaconsäure,*



Diese kristallisiert aus Chlf. in glänzenden, bei 144 bis 145° unter Zers. schm. Nadeln, sll. in Ä., etwas schwerer in Chlf., schwerer in P. Ä. Sie zers. sich beim Erhitzen mit W. glatt in HBr und Isobutaconsäure. Die *Bromisoctensäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH=CBr-CH_2-COOH$, wird zuerst als ein nur bei tiefer Abkühlung erstarrendes Öl erhalten. Nach der Reinigung durch Dest. im Dampfstrome bildet sie eine bei 14 bis 15°

[1]) Ann. Chem. 283, 97; JB. f. 1894, S. 836. — [2]) Daselbst 256, 103; JB. f. 1890, S. 1685.

schm. Kristallmasse. Ihre Konstitution ergibt sich aus der Red. zu *β γ-Isoctensäure* [1]), $(CH_3)_2CH-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$, mittels Natriumamalgam. Letztere konnte durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (1 Vol. : 1 Vol. W.) in ein neutrales Öl, *Isoctolacton*, verwandelt werden, welches alle Eigenschaften eines Lactons zeigte. S.

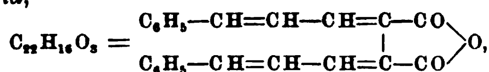
Rudolph Fittig. Kondensation von Aldehyden und Lactonen mit zweibasischen Säuren [2]). — Der Vf. hat seine Untersuchungen [3]) über das vorstehende Thema in Gemeinschaft mit einigen seiner Schüler fortgesetzt. Zur Vermeidung von Wiederholungen soll das in der Einleitung Dargelegte mit dem Bericht über die einzelnen Untersuchungen verbunden werden.

I. Ludwig Batt. Kondensation von Zimtaldehyd mit Bernsteinsäure [4]). — Fittig erwartete, hierbei die ungesättigte Paraconsäure, $C_6H_5-CH=CH-CH(O)-CH(COOH)-CH_2-CO$ (O und CO durch Bindestrich verbunden), und daraus die *β γ-, δ ε*-ungesättigte *Cinnamenylisocrotonsäure*, $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH_2COOH$, zu erhalten. Die erstere wurde jedoch gar nicht, die letztere nur in geringer Menge erhalten, und zwar noch am meisten beim Verlauf der Rk. bei möglichst niedriger Temperatur (bei 130° bilden sich ganz andere Prodd.); hierbei entsteht jedoch gleichzeitig infolge der Kondensation der genannten Säure mit einem zweiten Mol. Zimtaldehyd, unter Austritt von CO_2 ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das *Diphenyldibutadiën*, $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ [5]). Das Mischen gleicher Moll. von frisch destilliertem Zimtaldehyd, Essigsäureanhydrid und bei 140° getrocknetem bernsteinsaurem Natrium muß zur Vermeidung der Bildung von Cinnamylidendiacetat unter sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung geschehen. Die Mischung wird unter Abhaltung von Feuchtigkeit 20 Stdn. auf 90° erwärmt. Das Reaktionsprod. wird mit kaltem W. übergossen, mit Na_2CO_3 bis zur bleibenden alkal. Rk. versetzt und mit Ä. geschüttelt. Zwischen Ä. und Wasserschicht scheidet sich das Diphenyldibutadiën in gelben Blättchen aus; der Ä. enthält außer Zimtaldehyd eine rote, harzige Substanz, die alkalische Lsg. gibt beim Ansäuern ein schwer trennbares Gemisch von Zimtsäure und *Cinnamenylisocrotonsäure*. Letztere, hauptsächlich durch ihre größere Löslichkeit in sd. Ligroin und größere Löslichkeit ihres Ca-Salzes von der Zimtsäure getrennt, kristallisiert aus Ä. in glänzenden Blättchen vom Smp. 111 bis 112° und sieht der Zimtsäure sehr ähnlich. *Silbersalz*, $C_{12}H_{11}O_2Ag$, sehr lichtempfindlicher käsiger Niederschlag. *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, kleine in W. ll. Drusen. *Baryumsalz*, $(C_{12}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, ähnlich, aber schwerer l. Durch Natriumamalgam wird die Säure zu *Hydrocinnamenylisocrotonsäure*, $C_{12}H_{14}O_2$, reduziert, die von unveränderter Säure durch Ausziehen mit Aceton befreit wird. Kleine, bei 88° schm. Nadeln. *Silbersalz*, $C_{12}H_{13}O_2Ag$, weißer, flockiger Niederschlag. *Baryumsalz*, $(C_{12}H_{13}O_2)_2Ba + 2H_2O$.

---

[1]) Fittig u. Schneegans, Ann. Chem. **255**, 103; JB. f. 1890, S. 1479. — [2]) Ann. Chem. **331**, 151—196. — [3]) Daselbst **255**, 1 u. 257; JB. f. 1890, S. 1472 ff. u. 1482 ff. — [4]) Ann. Chem. **331**, 160—172. — [5]) Eine analoge Verb. ist das bei der Kondensation von Anisaldehyd mit Bernsteinsäure entstehende Dianisyltetrylen (Ann. Chem. **255**, 293; JB. f. 1890, S. 1488; vgl. auch Thiele, Ann. Chem. **306**, 145; JB. f. 1899, S. 1768).

aus dem Ammoniumsalz durch $BaCl_2$ als körnig-kristallinisches Pulver ausfallend. Die äth., mit 1 Mol. Brom versetzte Lsg. der Säure hinterläßt beim Verdunsten das *Dibromid*, $C_{12}H_{14}Br_2O_2$, als Kristallmasse, die bei 103 bis 104° unter Zers. schm. — *Diphenyldibutadiën*, $C_{20}H_{18}$ (s. oben), kristallisiert aus heißem Eisessig in glänzenden, goldgelben Blättchen vom Smp. 225° (unter Zers.), sehr schwer l. in A., Ä., Bzl. In Chlf. suspendiert und abgekühlt, nimmt es fast 4 Moll. Brom auf. Das entstandene *Octobromid*, $C_{20}H_{18}Br_8$, scheidet sich alsbald als weißes Kristallpulver aus, das unter Zers. bei 248° schm. und in allen Lösungsmitteln, außer heißem Nitrobenzol, unl. ist. Die Chlf.-Lsg. hinterläßt, verdunstet, ein *Tetrabromid*, $C_{20}H_{18}Br_4$, das sich auch beim Bromieren einer Lsg. von Diphenyldibutadiën in Eisessig als kristallinisches Pulver abscheidet und nur in Chlf. und CS_2 l. ist. Es schm. unter Zers. bei 184 bis 186° und hat wahrscheinlich die Konstitution C_6H_5–CHBr–CH =CH–CHBr–CHBr–CH=CH–CHBr–C_6H_5, indem eine neue Doppelbindung in die Mitte von je zwei sich lösenden Doppelbindungen tritt[1]). — Anders verläuft die Kondensation, wenn man das Gemisch von Zimtaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 130° erhitzt. Es treten dann, ebenso wie bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Bernsteinsäure[2]), direkt 2 Moll. Zimtaldehyd mit 1 Mol. Bernsteinsäure zusammen unter Bildung von *Dicinnamylidenbernsteinsäureanhydrid*,



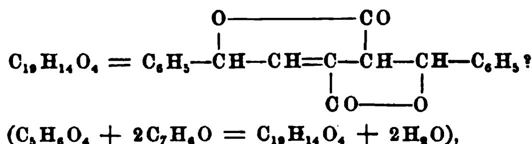
das sich bei der weiteren Verarbeitung des Prod. als zinnoberrotes Pulver zwischen der äth. und der alkalischen Lsg. ausscheidet, welch letztere wieder Cinnamenylisocrotonsäure, jedoch in sehr kleiner Menge, enthält. Das Anhydrid kristallisiert aus heißem Eisessig in prachtvoll zinnoberroten Nadeln, aus heißem Nitrobenzol in ebenso gefärbten Blättchen. Es schm. unter Zers. bei 215° und ist in A. und Bzl. schwer, in Ä. und W. nicht l. Ganz rein bleibt es im Sonnenlicht unverändert, anderenfalls wird es fast momentan gelb. Es l. sich beim Kochen mit verd. Natronlauge mit etwas A. unter Bildung von *Dicinnamylidenbernsteinsäure*, $C_{22}H_{18}O_4$, die sich beim Ansäuern als hellgelbes, stets auf dem W. schwimmendes, in allen Lösungsmitteln unl. Pulver abscheidet. Aus ihrer neutralen Lsg. in NH_3 fällt durch $AgNO_3$ das *Silbersalz*, $C_{22}H_{16}O_4Ag_2$, als gelblicher, in heißem W. unl. Niederschlag, durch $CaCl_2$ das gelbe *Calciumsalz*, $C_{22}H_{16}O_4Ca + 4H_2O$, durch $BaCl_2$ das gelbe *Baryumsalz*, $C_{22}H_{16}O_4Ba + 4H_2O$, als unl. Pulver aus. Durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäure wird die Säure in ihr Anhydrid, durch Einw. von Natriumamalgam in *Hydrodicinnamylidenbernsteinsäure*, $C_{22}H_{22}O_4$, verwandelt. Diese ist in Ä. l. und dadurch leicht von unveränderter Säure zu trennen. Sie kristallisiert besonders schön aus Aceton in Nadeln vom Smp. 182°, die sich auch in Chlf. und Eisessig lösen, nicht in W. und Bzl. Aus ihrer neutralen Lsg. in NH_3 fällt $AgNO_3$ das *Silbersalz*, $C_{22}H_{20}O_4Ag_2$, als lichtempfindlichen Niederschlag,

---

[1]) Vgl. Thiele, Ann. Chem. **306**, 208; JB. f. 1899, S. 1469. — [2]) Fittig, Ann. Chem. **255**, 7 u. 275; JB. f. 1890, S. 1485.

$BaCl_2$ das *Barymsalz*, $C_{20}H_{20}O_4Ba$, als weißes, kristallinisches Pulver. Einige Grade über ihren Smp. erhitzt, geht die Säure in ihr *Anhydrid* über, das aus Ä. in kleinen, bei 164° schm. Nädelchen kristallisiert. Auf Zusatz von 2 Moll. Brom zu ihrer äth. Lsg. scheidet sich das *Tetrabromid*, $C_{22}H_{22}Br_4O_4$, als weißes Kristallpulver vom Smp. 201° aus. Es ist l. in Chlf., Bzl., Eisessig, schwer in Ä., nicht in P. Ä. Durch Natriumamalgam wird es in Hydrodicinnamylidenbernsteinsäure zurückgeführt.

II. Karl Bock. Kondensation von Benzaldehyd mit Itaconsäure [1]). — Über die Gewinnung größerer Mengen Itaconsäure werden Angaben gemacht (1 kg Citronensäure gab durchschnittlich 270 g Itaconsäure). Die Kondensation in der gewöhnlichen Weise auszuführen, gelang nicht, weil beim Erwärmen von itaconsaurem Natrium (nicht freier Säure!) mit Essigsäureanhydrid eine kohlige Masse entsteht. Daher wurde die Methode von Claisen gewählt. Fein gepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) wurde in einem durch Eis und Kochsalz gekühlten Kolben mit absolutem Äther übergossen und eine Mischung von 1 Mol. Itaconsäureäthylester [2]) und 2 Moll. Benzaldehyd langsam zugetropft. Das Verhältnis 1 : 2 wurde gewählt, weil die Rk. stets nach diesem Verhältnis verläuft, und zwar unter Bildung zweier isomerer Lactone:



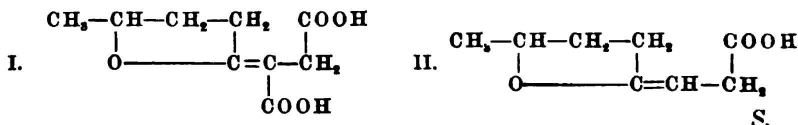
$$(C_5H_6O_4 + 2C_7H_6O = C_{19}H_{14}O_4 + 2H_2O),$$

deren Abscheidung aus dem Reaktionsgemisch und Trennung sich auszüglich nicht wiedergeben lassen. 1. *Diphenylheptendilacton*, $C_{19}H_{14}O_4$, kristallisiert aus heißem A. in langen, spießförmigen Nadeln vom Smp. 161°, ll. in w. A., Chlf. und Eisessig, schwerer in Ä. und Bzl., unl. in W., NH_3, Na_2CO_3. In verd. Alkalien löst es sich langsam. Titrierversuche zeigten, daß in der Kälte *eine* Lactonbindung gelöst wird unter Bildung der einbasischen Lactonsäure, $C_{19}H_{16}O_5$, bei Wasserbadwärme eine zweite unter Bildung der zweibasischen Oxysäure, $C_{19}H_{18}O_6$. *Salze der einbasischen Diphenyloxyheptenlactonsäure.* Das *Ba-Salz*, $(C_{19}H_{15}O_5)_2Ba + H_2O$, wurde aus der Lsg. des Lactons in 1 Mol. KOH durch die berechnete Menge titrierter Barytlsg. gefällt und aus heißem W. kristallisiert. Kleine glänzende, prismatische Tafeln, die an der Luft matt werden. *Silbersalz*, $C_{19}H_{15}O_5Ag$, kristallinisches Pulver, schwer l. in W. und A. *Salze der zweibasischen Dioxysäure.* Das *Ba-Salz*, $C_{19}H_{16}O_6Ba$, fällt durch allmählichen Zusatz einer Lsg. von Baryt in 50%igem A. zur heißen alkoh. Lsg. des (etwas überschüssigen) Lactons als kristallinischer Niederschlag. Etwas l. in heißem W. und A. Das *Calciumsalz*, $C_{19}H_{16}O_6Ca$, wird durch Eindampfen einer in ähn-

[1]) Ann. Chem. 331, 172—190. — [2]) Der Ester, dessen Darst. beschrieben wird, siedete bei 228° (162 bis 163° bei 35 mm). Er hält sich bei einem ganz kleinen Gehalt an A. unverändert, während sich der reine Ester nach einigen Monaten zu einer harten, durchsichtigen Masse polymerisiert. Vgl. Knops, Ann. Chem. 248, 209; JB. f. 1888, S. 428.

licher Weise erhaltenen Lsg. beim Erkalten in sternförmig gruppierten durchsichtigen Tafeln erhalten, die an der Luft trübe werden. Etwas l. in kaltem W. und absolutem A. Das *Ag-Salz*, $C_{19}H_{16}O_6Ag_2$, fällt aus dem Ca-Salz mit $AgNO_3$ als flockiger Niederschlag. Beide Silbersalze sind im feuchten Zustande sehr lichtempfindlich. Beim Ansäuern geben alle Salze das ursprüngliche Lacton. 2. *Isodiphenylheptendilacton*, $C_{19}H_{14}O_4$, unterscheidet sich von der isomeren Verb. durch seine geringere Löslichkeit. Aus heißem A. kristallisiert es in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Smp. 234° (unter Zers.). In der Kälte l. es sich in verd. Natronlauge nicht, in der Wärme langsam. Daher konnten auch nur die Salze der entsprechenden *Dioxysäure* dargestellt werden. Sie sind ebenfalls viel schwerer l. als die isomeren. Die Darst. ist analog. Das *Ba-Salz*, $C_{19}H_{16}O_6Ba$, fällt hierbei sogleich in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Ebenso fällt das *Ca-Salz*, $C_{19}H_{16}O_6Ca$, bei Zusatz der Kalklösung sogleich pulverförmig aus. Es ist in heißem W. und A. etwas löslicher als das Ba-Salz. Das *Ag-Salz*, $C_{19}H_{16}O_6Ag_2$, wurde aus einer mit HNO_3 genau neutralisierten Lsg. des Lactons in NaOH durch $AgNO_3$ in weißen, lichtempfindlichen Flocken gefällt. Säuren regenerieren aus dem K- und Ba-Salz das Lacton. Das Isodiphenylheptendilacton wird durch Kochen mit starken Basen und Ansäuern vollständig in das isomere, bei 161° schm. Dilacton übergeführt. Die höher schm. Verb. ist also die labile, abweichend von der Regel. Die umgekehrte Umwandlung gelingt nicht. Beim Kochen mit Säuren sind beide Lactone sehr beständig. Beide Lactone geben, in Chlf. suspendiert und mit Brom versetzt, dasselbe *Diphenyldibromheptodilacton*, $C_{19}H_{14}Br_2O_4$, das aus $CHCl_3$ in Blättchen vom Sdp. 192° kristallisiert, sehr ll. in A. und Ä., unl. in W. Ebenso werden beide durch Lösen in Eisessig-Bromwasserstoff in dasselbe, beim Verdünnen ausfallende *Diphenylbromheptodilacton*, $C_{19}H_{15}BrO_4$, übergeführt, das aus A. in Büscheln weißer Nadeln vom Smp. 186° kristallisiert und, in verd. Natronlauge gelöst, beim Ansäuern das niedrig schm. Dilacton gibt (Methode zur glatten Umwandlung des hoch schm. in letzteres). In Eisessig, Chlf., Ä. ist die HBr-Verb. schon in der Kälte sll. — *Diphenylheptodilacton*, $C_{19}H_{16}O_4$, entsteht aus beiden Lactonen $C_{19}H_{14}O_4$, sowie aus beiden obigen Bromverbb. durch Behandlung mit Natriumamalgam unter jeweiligem Neutralisieren mit H_2SO_4. Es kristallisiert aus w. verd. A. in glänzenden Nadeln, die an der Luft matt werden, bei 149° schm. und bei 157° sich zers. Es ist l. in kaltem Chlf., Eisessig, Bzl., schwer in Ä. und erweist sich als gesättigte Verb. Gegen verd. Alkali verhält es sich genau wie das höher schm. Heptendilacton. Auch werden die folgenden Salze ebenso dargestellt. *Salze der einbasischen Diphenylheptolactonsäure. Baryumsalz*, $(C_{19}H_{17}O_5)_2Ba$; dünne, spießförmige Kristalle. *Silbersalz*, $C_{19}H_{17}O_5Ag$; Niederschlag, der aus viel W. in kleinen, harten, scharfkantigen Kristallen kristallisiert. Durch Säuren wird stets das Dilacton zurückerhalten. *Salze der zweibasischen Dioxysäure. Baryumsalz*, $C_{19}H_{18}O_6Ba$; körnig-kristallinisch, in W. und A. sehr schwer l. *Calciumsalz*, $C_{19}H_{18}O_6Ca$; kristallinischer Niederschlag, etwas leichter l. als das Ba-Salz. *Silbersalz*, $C_{19}H_{18}O_6Ag_2$; flockiger, in feuchtem Zustande lichtempfindlicher Niederschlag, sehr schwer l. in W. und A.

III. Harry Salomon und Georg Wernher. Kondensation von Valerolacton mit Bernsteinsäure [1]). — Lactone verhalten sich in gewisser Hinsicht den Aldehyden und Ketonen analog [2]). So kondensiert sich Valerolacton mit Bernsteinsäureester in Ggw. von Natriumäthylat im sd. Wasserbade leicht zu einer einbasischen Säure, der *Valactenpropionsäure*, $C_8H_{12}O_3$, und sehr geringen Mengen eines neutralen Körpers, $C_9H_{10}O_4$, des *Valactenbernsteinsäureanhydrids*, ($C_5H_8O_2 + C_4H_6O_4 = C_9H_{10}O_4 + 2H_2O$), während erhebliche Mengen Succinylbernsteinsäureester nebst kleinen Mengen anderer Stoffe als Nebenprodd. auftreten. Die umständliche Trennung derselben muß hier übergangen werden. Das genannte *Anhydrid* kristallisiert aus sd. W. in farblosen Nadeln vom Smp. 182°, wl. in kaltem, ziemlich leicht in heißem W., sehr schwer in $CHCl_3$, unl. in Ä. und P. Ä. Die wäss. Lsg. reagiert neutral. Durch Erwärmen mit Basen entstehen die Salze der zweibasischen *Valactenbernsteinsäure*, die, mit Säuren zers., sogleich wieder das Anhydrid geben. Das *Baryumsalz*, $C_9H_{10}O_5Ba$, scheidet sich aus der erkaltenden Lsg. allmählich als kristallinische Masse ab. Ihm gleicht nach Darst. und Eigenschaften das *Calciumsalz*. Das *Silbersalz*, $C_9H_{10}O_5Ag_2$, ist ein sehr lichtempfindlicher Niederschlag. Die *Valactenpropionsäure*, $C_8H_{12}O_3$, welche auch nur in verhältnismäßig geringer Menge (nach der Gleichung $C_5H_8O_2 + C_4H_6O_4 = C_8H_{12}O_3 + CO_2 + H_2O$) gebildet wird, ist eine leicht bewegliche, farblose Fl. vom Sdp.$_{30}$ 143 bis 144°, Sdp.$_{80}$ 163°, in jedem Verhältnis l. in W., A., Ä., P. Ä. Die wäss. Lsg. reagirt stark sauer und neutralisiert 1 Mol. NaOH. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{11}O_3)_2Ba$, ist sehr hygroskopisch und auch in A. ll. Es konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Ebenso verhielt sich das *Calciumsalz*, $(C_8H_{11}O_3)_2Ca$. Aus seiner Lsg. fiel durch $AgNO_3$ das lichtempfindliche *Silbersalz*, $C_8H_{11}O_3Ag$, aus, das sich in heißer, wäss. Lsg. zers. — Die aufgelösten Formeln für die Valactenbernsteinsäure (I.) und die Valactenpropionsäure (II.) können nur mit Vorbehalt gegeben werden:



S.

Giuseppe Bruni. Über die Konfiguration der stereoisomeren Maleïn- und Fumarsäuren und der entsprechenden Acetylenverbindungen [3]). — Vf. macht darauf aufmerksam, daß seine früher gemachten Beobachtungen mit der von P. Pfeifer jüngst entwickelten Theorie [4]) im Einklang stehen, und erinnert bei dieser Gelegenheit daran, daß die Untersuchungen über feste Lsgg. und Isomorphismus nützliche Beiträge zur Ermittelung der Konstitution und besonders der Anordnung der Atome im Raume liefern können. *Fro.*

William Henry Perkin jun. und Alice Emily Smith. Die cis- und trans-Modifikationen der $\alpha\alpha\gamma$-Trimethylglutaconsäure [5]). —

---

[1]) Ann. Chem. **331**, 191—196. — [2]) Fittig, daselbst **256**, 56 u. 126; JB. f. 1890, S. 1687. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. **13**, I, 626—632. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 40—62. — [5]) Chem. Soc. J. **85**, 155—159; Chem. News **89**, 80.

Beim Destillieren kleiner Mengen von *cis-β-Oxy-ααγ-trimethylglutarsäure*[1]), sowie auch beim langsamen Erhitzen der *trans*-Modifikation[1]) in größerer Menge entsteht unter Abspaltung von CO_2 und W. das *Anhydrid* der *cis-ααγ-Trimethylglutaconsäure*, $CO.O.CO.C(CH_3):CH.C(CH_3)_2$, farblose Nadeln, wl. in P.Ä. und kaltem W. Geht bei Behandlung mit wäss. KOH über in *cis-ααγ-Trimethylglutaconsäure*, $COOH.C(CH_3):CH.C(CH_3)_2.COOH$, Nadeln, ll. in W., Smp. 125° (Gasentw.). Diese liefert mit trockenem Br-Dampf *cis-βγ-Dibrom-ααγ-trimethylglutarsäure*, $COOH.CBr(CH_3).CHBr.C(CH_3)_2.COOH$, harte Kristallkrusten (aus Ameisensäure), Smp. 168° (Zers.). Als Nebenprod. bei der Darst. des Anhydrids (s. oben) entsteht regelmäßig *Crotonyldimethylessigsäure*, $COOH.C(CH_3)_2.CH:CH(CH_3)$, farbloses, unangenehm riechendes Öl, Sdp. 213°, welches beim Kochen mit 25%iger H_2SO_4 übergeht in das *Lacton der γ-Oxy-ααγ-trimethylbuttersäure*, $CO–C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).O$. Nach Campher riechende Kristalle, Smp. 48 bis 52°, identisch mit *α-Dimethylvalerolacton*[2]), Smp. 52°. Beim Bromieren in Chlf.-Lsg gibt die Crotonyldimethylessigsäure das *Lacton der β-Brom-γ-oxy-ααγ-trimethylbuttersäure*, $CO.C(CH_3)_2.CHBr.CH(CH_3).O$, lange Prismen, Smp. 82 bis 83°. *Fa.*

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Hermann Großmann und Heinr. Pötter. Über den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optischaktiver Verbindungen[3]). — Die Vff., welche mit einer Untersuchung über das Drehungsvermögen von komplexen Verbb. beschäftigt sind, berichten über ein von ihnen beobachtetes *Drehungsmaximum*, welches eine Lsg. von *Ammoniummolybdänylbimalat*, $MoO_2(C_4H_5O_5.NH_4)_2$, in verschiedenen Konzentrationen ($p = 12{,}107$; 6,367; 3,270) bei 35° zeigt. Im Vergleich zu den Dimolybdänmalaten[4]) sinkt die spez. Drehung, bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet, mit steigender Verdünnung nicht sehr beträchtlich, was auf eine verhältnismäßige Stabilität des Komplexes $MoO_2(C_4H_5O_5.NH_4)_2$ schließen läßt. Auch das entsprechende *Natriumsalz*, aus 1 Mol. Na_2MoO_4 und 2 Moll. Äpfelsäure in Lsg. erhalten, zeigt in normaler Lsg. deutlich einen Maximalpunkt und zwar bei 50°. Dagegen zeigt eine Lsg. von *Kaliummolybdänyltartrat*, durch Kochen von 1 Mol. Molybdänsäure mit 2 Moll. Kaliumbitartrat dargestellt, kein Maximum, sondern eine beständige Abnahme der spez. Drehung. S.

Hermann Großmann. Berichtigung[5]). — P. Frankland und Wharton[6]) haben bereits ein *Drehungsmaximum* am Dibenzoylweinsäureester beobachtet. Vf. hat ein weiteres am *Natriumwolframylbi-*

---

[1]) Chem. Soc. J. **83**, 771; JB. f. 1903, S. 862. — [2]) Vgl. Anschütz u. Gillet, Ann. Chem. **247**, 107; JB. f. 1888, S. 1892. — [3]) Ber. **37**, 84—88. — [4]) Ber. **34**, 2394. — [5]) Ber. **37**, 1260—1261. — [6]) Chem. Soc. J. **69**, 1583; JB. f. 1896, S. 156 und 730.

tartrat und *-bimalat* aufgefunden, sowie in Gemeinschaft mit Wienecke am *Natriumbitartrat* bei 50°. S.

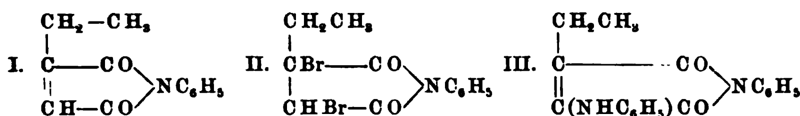
G. H. Coops. Die β-Isoäpfelsäure[1]). — Äthylalkohol wirkt auf das Prod. der Einw. von HCl auf eine wäss. Lsg. von Formaldehyd unter Bildung der drei Verbb. $CH_2(OC_2H_5)_2$, $(CH_2{-}O{-}C_2H_5)_2O$ und $C_2H_5O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2Cl$ *(Äthyltrioxymethylenchlorid)* ein[2]). Fügt man zu der Mischung 1 Mol. Natriummalonester, so reagiert nur die letztere Verb. und zwar unter Bildung des Esters $C_2H_5O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH(COOC_2H_5)_2$, der entweder durch Verdunsten des Filtrats vom NaCl im Vakuum oder durch Fällen mit W. gewonnen wird. Verseift man den Ester durch Kochen mit Kalilauge, säuert mit HCl an, fällt das KCl mit A., filtriert, neutralisiert mit NH_3 und setzt $CaCl_2$ hinzu, so fällt das *Calciumsalz* der *β-Isoäpfelsäure* aus, das in kaltem W. wl., in sd. W. und A. unl. ist. Die *β-Isoäpfelsäure*, $HO{-}CH_2{-}CH(COOH)_2$, ist sirupös. Ihre Salze sind sämtlich amorph, so auch das in W. lösliche, in A. unlösliche *Kupfersalz*. In einem auf 113° erhitzten Ölbade (also jedenfalls unterhalb 113°) beginnt die β-Isoäpfelsäure, CO_2 abzuspalten und geht unter gleichzeitigem Verlust von W. in *Acrylsäure* über. S.

Fr. Fichter und Max Goldhaber. Über Äthyläpfelsäure[3]). — *Äthyläpfelsäureester* wurde durch Reduktion von Äthyloxalessigester[4]) mit Aluminiumamalgam dargestellt in der Absicht, von der Äthyläpfelsäure zur α,β-Pentensäure überzugehen. Der Ester sd. bei 133 bis 135° (12 mm) und gibt, mit 10%iger NaOH-Lsg. verseift, *Äthyläpfelsäure*, $CH_3{-}CH_2{-}CH(COOH){-}CH(OH){-}COOH$, die aus Ä. + P. Ä. in Prismen vom Smp. 133 bis 134° kristallisiert. Durch Erhitzen derselben mit Anilin entsteht *Äthylmalanil*, $C_4H_6(OH)(CO)_2NC_6H_5$, blättrig verwachsene, in W. lösliche Nädelchen vom Smp. 142 bis 143°, neben wenig *Äthylmalanilid*, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, feinen, in W. unlöslichen Nädelchen vom Smp. 203 bis 204°. Durch Erwärmen von Äthyläpfelsäure mit Resorcin und H_2SO_4 wurde *Äthylumbelliferon*, $C_{11}H_{10}O_3$, gewonnen, das aus W. in feinen Nadeln vom Smp. 123 bis 124° kristallisiert. Die wäss. Lsg. fluoresciert hellblau, sie reduziert Fehlingsche Lsg. und Silberlsg. + NH_3. Durch Erhitzen von Äthyläpfelsäure wurden statt der erhofften Pentensäure nur zweibasische ungesättigte Säuren erhalten, hauptsächlich *Methylcitraconsäure*, deren Anil (I) (aus verd. Essigsäure oder A. gelbliche verfilzte Nadeln vom Smp. 108 bis 109°) sich in Chloroformlsg. mit Brom zum *Dibromäthylsuccinanil* (II) verbindet (aus Eisessig in Nadeln vom Smp. 164 bis 165° kristallisierend). Dieses gibt, mit Anilin geschmolzen, *Anilidomethylcitraconanil* (III), das aus A. in glänzenden, leuchtend gelben Blättchen vom Smp. 113 bis 114° kristallisiert. In kleiner Menge entsteht bei der Dest. der Äthyl-

---

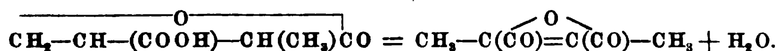
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 353—356; Chem. Weekblad **1**, 535—541. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 430. — [3]) Ber. **37**, 2382—2384. — [4]) Derselbe wurde durch Kondensation von Oxalester mit Buttersäureester entweder mit Natrium oder mit alkoholfreiem Natriumäthylat dargestellt (vgl. W. Wislicenus und E. Arnold, Ann. Chem. **246**, 337; JB. f. 1888, S. 1701). Die zweite Methode liefert bessere Ausbeute und reineres Prod. Bei der ersten entsteht ein rotes Nebenprod. (s. Fichter und A. Willmann, Ber. **37**, 2384—2390).

äpfelsäure *Methylitaconsäure* (Smp. 166 bis 167°) und in sehr kleiner *Methylmesaconsäure* (Smp. 194 bis 196°).



Mehr von letzterer bildet sich beim Erwärmen von Äthyläpfelsäure mit 60%iger H_2SO_4 am Rückflußkühler. *S.*

Fr. Fichter und Ernst Rudin. Über α-Methylparaconsäure[1]). — Um zu einer mit der Vinylessigsäure homologen Vinylpropionsäure zu gelangen, wurde *α-Methylparaconsäure* synthetisch dargestellt. Durch Kondensation von Ameisensäureester mit Brenzweinsäureester mittels Natriumäthylat wurden zwei, zwischen 133 bis 140° und 140 bis 147° bei 12 mm Druck siedende Ester von gleicher Zus., $C_{10}H_{16}O_5$, erhalten, die selbst wieder Gemische von zwei Estern, $C_{10}H_{16}O_5$, sind, einem alkaliunlöslichen *β-Formylbrenzweinsäureester*, CHO–CH(COOR)–CH(CH_3)–COOR?, und einem alkalilöslichen, der mit $FeCl_3$ eine starke, violettrote Färbung gibt und wohl sicher als *β-Oxymethylenbrenzweinsäureester*, CH(OH)=C(COOR)–CH(CH_3)–COOR, anzusehen ist[2]). Beide Ester geben bei der Säurespaltung mit alkoh. Kali als einzige Prodd. Ameisensäure und Brenzweinsäure. Die Reduktion des letzteren Esters mit Natriumamalgam in wässerig-alkoh. Lsg. unter Einleiten von CO_2 führte zu *α-Methylparaconsäureester*, $C_8H_{12}O_4$, vom Sdp_{14}. 145 bis 150°. Da die Trennung der beiden obigen Ester durch Alkali immer zu einer teilweisen Zers. des alkalilöslichen führt und der alkaliunlösliche bei der Reduktion unverändert bleibt, so benutzt man zur Reduktion zweckmäßig das direkt erhaltene Estergemisch. Bei der Verseifung des rohen α-Methylparaconsäureesters mit $Ba(OH)_2$ werden daher neben α-Methylparaconsäure auch Ameisensäure und Brenzweinsäure erhalten, außerdem in kleiner Menge ein Nebenprod. (s. u.). Die erhaltenen Säuren werden mit Dampf dest., wobei etwas Pyrocinchonsäureanhydrid (Smp. 95°) und Ameisensäure übergehen; der nicht flüchtige Anteil wird im Vakuum dest., wobei zuerst Brenzweinsäureanydrid, dann bei 190 bis 200° *α-Methylparaconsäure*, CH_2–CH(COOH)–CH(CH_3)CO (Ring über O), übergeht. Diese kristallisiert aus absol. Ä. in großen durchsichtigen Prismen vom Smp. 104°, sll. in W., A. und Chlf., schwerer in Ä. und Bzl., unl. in P. Ä. Mit bas. Zn-Carbonat entsteht das *Zinksalz*, $(C_6H_7O_4)_2Zn + 2H_2O$; glänzende durchsichtige Prismen, mit Ätzkalk *α-methylitamalsaures Calcium*, $C_6H_8O_5Ca$. Beim Dest. unter atm. Druck wurde nicht die erwartete Vinylpropionsäure erhalten, vielmehr dest. die Säure größtenteils (80 Proz.) unverändert über, der Rest zerfällt (analog der Paraconsäure) in W. und Pyrocinchonsäureanhydrid:



[1]) Ber. 37, 1610—1614. — [2]) Wodurch sich obige beiden Fraktionen außer ihren Sdpp. sonst noch unterscheiden, ist aus der Abhandlung nicht zu ersehen.

Das oben erwähnte Nebenprod. ist eine *Säure* $C_8H_{12}O_5$ ($C_{16}H_{24}O_{10}$?), die aus W. in kurzen Prismen oder kugeligen Drusen vom Smp. 151° kristallisiert, ll. in Ä., schwer in Chlf., unl. in Bzl. Sie entfärbt $KMnO_4$ in Sodalsg. sofort. Ihr Baryumsalz ist schwer, das *Zinksalz*, $C_8H_{10}O_5Zn$, in heißem W. fast unl. Diese Verb. ist vielleicht *Äthoxymethylenbrenzweinsäure*, $C_2H_5O.CH{=}C(COOH){-}CH(CH_3)COOH$. *S.*

Säuren mit 6 und mehr At. Sauerstoff.

H. Cantoni und Zachoder. Über die Löslichkeit der Tartrate der alkalischen Erden in Wasser [1]). — Die vorhandenen Angaben über die Löslichkeit der *weinsauren alkalischen Erden* weichen stark voneinander ab. Das Ca- und Ba-Salz wurden aus Rechtsweinsäure durch Neutralisieren mit Kalk bzw. Barythydrat, das Sr-Salz durch Lösen von $SrCO_3$ in einer warmen Lsg. der Säure dargestellt. 100 ccm der Lsg. enthielten [2]):

bei	Strontiumtartrat $C_4H_4O_6Sr + 3H_2O$	Calciumtartrat $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$	Baryumtartrat $C_4H_4O_6Ba$
2°	0,121 3825	0,036 6370	0,021 2543
21°	0,212 8028	0,047 7678	0,028 0538
39°	0,318 4166	0,087 6514	0,035 7717
59°	0,478 8539	0,125 2165	0,043 9796

Daraus ist folgende Tabelle berechnet (g in 100 ccm Lsg.):

bei	Strontiumtartrat	Calciumtartrat	Baryumtartrat
0°	0,1121	0,036 52	0,020 50
5°	0,1300	0,037 50	0,022 33
10°	0,1490	0,040 10	0,024 19
15°	0,1738	0,042 50	0,026 03
20°	0,2001	0,047 50	0,027 86
25°	0,2240	0,052 50	0,029 69
30°	0,2520	0,063 10	0,031 53
35°	0,2885	0,075 00	0,033 36
40°	0,3280	0,087 50	0,035 19
45°	0,3675	0,099 40	0,037 04
50°	0,4070	0,110 00	0,038 87
55°	0,4465	0,117 50	0,040 70
60°	0,4860	0,126 25	0,043 96

Die Vff. schlagen vor, zur Abscheidung der Weinsäure aus ihren löslichen Salzen, auch für die technische Gewinnung, statt Kalk Baryt anzuwenden, da das Baryumsalz viel weniger l. ist und das Baryum sich auch durch H_2SO_4 viel vollkommener entfernen läßt als Calcium. *S.*

W. Meyerhoffer. Stereochemische Notizen [3]). — Salze mit 2 aktiven asymmetrischen Kohlenstoffatomen [4]), wie d-weinsaures d-Cin-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1121—1124. — [2]) Die Zahlen sind Mittel aus je zwei Versuchen. — [3]) Ber. 37, 2604—2610. — [4]) Dieser Ausdruck ist wohl nicht zutreffend, da *jedes* Tartrat zwei aktive asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Ref.

chonin und l-weinsaures d-Cinchonin, nennt Vf. *biaktive Salze*[1]). Sie sind bekanntlich in ihren Eigenschaften ganz verschieden. Zwei biaktive Salze können zu einem sog. *partiell-racemischen* (im Beispiel traubensaurem d-Cinchonin) zusammentreten. Auf der Spaltung dieser Doppelsalze durch Kristallisation beruht die Pasteursche Methode. Indem Vf. die partiell-racemischen Doppelsalze den gewöhnlichen Doppelsalzen analog setzt, kommt er durch Betrachtungen, die sich hier ohne die Zeichnung der Tensionskurven nicht wiedergeben lassen, zu folgender Zusammenfassung: Ein partiell-racemisches Salz hat, wie jedes andere Doppelsalz, 3 Temperaturintervalle: das Einzelsalz-, das Umwandlungs- und das Doppelsalzintervall. Nur in den ersten beiden ist eine Spaltung durch fraktionierte Kristallisation nach Pasteur möglich. Die Tension des (festen) stabilen oder labilen Tartratgemisches ist doppelt so groß als die des Einzeltartrats. Die Tension des stabilen Racemats kann kleiner oder höchstens doppelt so groß, die des labilen Racemats muß mehr als doppelt so groß als die des Tartrats sein. In Lsgg. repräsentiert im allgemeinen das Löslichkeitsbild das Tensionsbild, namentlich bei indifferenten Lösungsmitteln. Durch Dissoziation oder Assoziation der gelösten Moll. kann aber das Löslichkeitsbild stark verschoben werden. *S.*

S. Condelli. Über die Spaltung der racemischen Weinsäure durch den Aspergillus niger[2]). — Eine Nährlösung, welche racemische *Weinsäure* enthält, wird mit Aspergillus niger geimpft und dessen Einw. bei gewöhnlicher Temperatur, bei 35° und bei 42 bis 43° ausgesetzt und die verschiedenen Proben von Zeit zu Zeit analysiert. Analoge Versuche werden mit dem Bacillus der Hühnercholera, mit Bacillus pyocyaneus β, mit Bacterium coli commune und mit Bacillus Fitzianus gemacht. Die Versuche führen zu folgenden Schlüssen: 1. Die Zerstörung des Racemats ist bei 35° am größten, bei höherer und bei niederer Temperatur geringer. 2. Vor totaler Zerstörung wird die d-Weinsäure zerstört, etwas besser bei niedriger Temperatur. 3. Die Zerstörung der l-Weinsäure ist größer bei höherer Temperatur. 4. Der Verlauf der Spaltung ist abhängig von der Temperatur; nach dem einen und gleichzeitig mit ihm wird auch das andere Enantiomorphe mehr oder weniger energisch, je nach der Temperatur, zerstört. 5. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die l-Weinsäure in dem Maße angegriffen wird, in dem sie von den Mikroorganismen in die leicht angreifbare r-Weinsäure verwandelt wird. *Fro.*

Thomas Stewart Patterson. Vergleich der Drehungswerte von Weinsäuredimethyl-, -diäthyl- und -di-n-propylester bei verschiedenen Temperaturen[3]). — *Weinsäuredimethylester* scheint in 2 verschiedenen Modifikationen existieren zu können. Für gewöhnlich schm. er bei 48,5 bis 49° und kann ohne Änderung dieses Smp. wiederholt aus Bzl. umkristallisiert werden. Stellt man ihn aber aus dem Diäthylester durch Einw. von Methyl-A. und HCl dar, so schm. er bei 55 bis 56°. Durch Dest. im Vakuum steigt der Smp. auf 61,5°. Die niedriger schmelzende, unbeständigere, in W. und Bzl. leichter l. Modifikation

---

[1]) Das andere Paar (l-Cinchonin-d-tartrat und l-Cinchon-l-tartrat) ist hier nicht berücksichtigt. — [2]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 86—96. — [3]) Chem. Soc. J. **85**, 765—776; Chem. News **89**, 259.

kann durch Schmelzen und Impfen mit einem Kriställchen der höher schmelzenden in letztere übergeführt werden. *Weinsäuredi-n-propylester* hat den $Sdp._{17}$ 171 bis 172°. Mit steigender Temperatur nimmt die Drehung bei allen 3 Körpern zu, aber nicht regelmäßig und nicht in demselben Verhältnis, z. B. beträgt die Zunahme zwischen 1 und 100° beim Dimethylester 11°, beim Diäthylester 16,9°, beim Di-n-propylester 15,85°. Daraus folgt, daß ein Vergleich der Drehung verschiedener Körper bei derselben Temperatur wenig Wert hat, wie überhaupt seither der Einfluß der Temperatur auf die Drehung viel zu wenig berücksichtigt wurde. Mit Hilfe der Versuchsergebnisse wurden Kurven konstruiert, aus denen zu schließen ist, daß die Drehung der 3 Ester bei 0°, bzw. — 34°, bzw. — 60° verschwinden würde. Es kann daher angenommen werden, daß bei den Temperaturen T. 0°, bzw. T. — 34°, bzw. T. — 60° die Ester sich unter denselben optischen Bedingungen befinden. In der Tat ergaben Vergleiche bei derartigen „korrespondierenden" Temperaturen eine viel bessere Übereinstimmung. Sie zeigten, daß eine Zunahme um 2 CH_2 des Diäthylesters gegenüber dem Dimethylester die Drehung mehr als verdoppelt, während die nächste Zunahme um 2 CH_2 beim Dipropylester die Drehung um den 1,41fachen Betrag steigen läßt, so daß sie beim Dipropylester nahezu 3mal so hoch ist als beim Dimethylester. Diese Regelmäßigkeiten gelten innerhalb weiter Temperaturgrenzen. *Fa.*

O. v. Spindler. Neue Modifikation der Reaktion von Denigès. Nachweis von Weinsäure in Citronensäure [1]). — Vf. hat die Rk. von Denigès [2]) zum Nachweis der *Citronensäure* so modifiziert, daß sie zum Nachweis selbst kleiner Mengen von *Weinsäure* in Citronensäure dienen kann. 0,5 g der fraglichen Säure werden in 10 ccm W. gelöst, 2 ccm Hg-Sulfatlsg. nach Denigès [3]) zugesetzt, aufgekocht, 2 ccm Bichromatlsg. 5 : 100 zugefügt und stehen gelassen. Bei reiner Citronensäure tritt bald ein hellgelber Niederschlag auf und die Fl. bleibt tagelang hellgelb. Bei Ggw. von Weinsäure wird die Fl. bald schmutzig bräunlich, bei größeren Mengen tritt CO_2-Entw. ein und nach dem Absetzen des Niederschlages ist die Fl. mehr oder minder grün gefärbt. Bei 5 Proz. Weinsäure ist die Rk. noch sehr scharf; die Farbenänderung tritt nach etwa 5 Min. ein, nach 2 Std. ist die Fl. vollständig dunkelgrün. Bei Abänderung der Mengenverhältnisse tritt auch mit Citronensäure schließlich Grünfärbung ein. Bei kleinerem Gehalt an Weinsäure als 5 Proz. empfiehlt sich ein Parallelversuch mit reiner Citronensäure. Die Zus. des Citronensäureniederschlages war inkonstant. S.

Herm. Ley. Eine neue Weinsäurebestimmungsmethode [4]). — Vf. führt seine Methode so aus, daß er zu der Lsg. von *Weinsäure* in wenig W. oder A. eine alkoh. Zinkacetatlsg. gibt und dann die erwärmte Fl. mit essigsäurehaltigem A. im bedeckten Gefäße 10 Min. bei Wasserbadtemperatur behandelt, den Niederschlag sammelt und nach dem Trocknen im Pt-Tiegel glüht. Der mit HNO_3 behandelte Rückstand wird als ZnO zur Wägung gebracht. Vf. hat dieses Verfahren in etwas ver-

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 15 u. 148; vgl. auch JB. f. 1903, S. 882. — [2]) JB. f. 1898, S. 1122. — [3]) 5 g HgO, 20 ccm konz. H_2SO_4, 80 ccm W. — [4]) Pharm. Zeitg. **49**, 149.

änderter Form auch am reinen und rohen Weinstein erprobt und glaubt nach seinen Versuchen annehmen zu können, daß diese Methode sich auch beim Wein bewähren dürfte. *Tr.*

R. O. Brooks. Rasche Analyse von Weinstein und weinsäurehaltigen Backpulvern [1]). — Die Gesamtweinsäure wird polarimetrisch bestimmt. In den Backpulvern kommen außer $NaHCO_3$ und Kaliumbitartrat in Betracht freie Weinsäure, Stärke und als Verfälschungsmittel Alaun, Phosphate, Ca-Salze usw. Ein kurzer Analysengang wird ausführlich beschrieben. *Fa.*

Wilhelm Traube. Zur Kenntnis der γ-δ-Dioxypropylmalonsäure [2]). — W. Traube und E. Lehmann [3]) haben aus Epichlorhydrin und Natriummalonester δ-Chlorvalerolacton-α-carbonester, hieraus δ-Oxyvalerolacton-α-carbonester, $CH_2(OH)-\overset{\ulcorner\quad O\quad\urcorner}{CH-CH_2-CH(CO)}.COOC_2H_5$, und hieraus durch NH_3 das *Diamid der δ-Dioxypropylmalonsäure*, $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2-CH-(CONH_2)_2$, gewonnen. Versetzt man dessen warme Lsg. in Eisessig mit Brom, so scheidet sich bald NH_4Br aus und nach Abdestillieren des Eisessigs unter geringem Druck hinterbleibt *α-Brom-δ-oxyvalerolacton-α-carbonamid*, $CH_2(OH)-\overset{\ulcorner\quad O\quad\urcorner}{CH-CH_2-CBr(CO)}$ $CONH_2$, als Sirup, aus dessen Lsg. in wenig A. sich schöne, durchsichtige Prismen vom Smp. 109° bilden. Äußerst ll. in W. und den üblichen Lösungsmitteln. Alkoh. NH_3 führt dieses Amid in eine kristallisierte Verb. $C_6H_{10}O_4N_2$ über, die sich durch ihr Verhalten gegen Brom und Permanganat als gesättigt erweist und als *Tetrahydro-β'-oxyfuran-α-dicarbonamid*, $\overset{\ulcorner\quad O\quad\urcorner}{CH_2-CH(OH)-CH_2-C}(CONH_2)_2$, aufgefaßt wird. Zur Darst. der *Tetrahydrooxyfurandicarbonsäure* wird das Amid mit Natronlauge erwärmt, verd., mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt, das schwere kristallinische *Bleisalz* mit H_2S zersetzt. Aus dem stark eingedampften Filtrat kristallisiert die Säure in schönen würfelförmigen Kristallen $C_6H_8O_6 + H_2O$, die bei 130° wasserfrei werden. Das durch Fällung erhaltene *Silbersalz*, $C_6H_6O_2Ag_2$, wurde aus W. umkristallisiert. Wird eine wässerige Lsg. der Säure einige Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, so kristallisiert aus der zum Sirup verdampften Fl. *Tetrahydro-β'-oxyfuran-α-carbonsäure*, $C_5H_8O_4$, in gut ausgebildeten Prismen vom Smp. 110°. *S.*

E. Rosenlew. Darstellung der racemisch-inaktiven, sowie der konfigurations-inaktiven 2,5-Dioxyadipinsäure [4]). — Adipinsäure, die nach Aschans [5]) Methode aus P. Ä. (Sdp. 78 bis 82°) dargestellt war, wurde nach der von v. Baeyer [6]) bei der Bromierung der Hexahydroterephtalsäure angewandten Methode bromiert; hierbei wurden 2 stereoisomere *2,5-Dibromadipinsäuren* erhalten, die schon Aschan [7]) auf dieselbe Art gewonnen hatte. Sie wurden durch Lösen in W. von 60° getrennt; beim Abkühlen kristallisierte die eine Säure (A) in kleinen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 813—818. — [2]) Ber. **37**, 4540—4544. — [3]) Ber. **32**, 720; JB. f. 1899, S. 1004; Ber. **34**, 1971. — [4]) Ber. **37**, 2090—2092. — [5]) Ber. **32**, 1771; JB. f. 1899, S. 1028. — [6]) Ann. Chem. **245**, 175; JB. f. 1888, S. 815. — [7]) Anscheinend nicht publiziert.

kompakten Kristallen vom Smp. 184° (aus Ameisensäure umkristallisiert 191°), identisch mit der Dibromadipinsäure von Bernhardi und Auwers [1]). Die Mutterlauge gab an Ä. eine isomere Säure (B) vom Smp. 138 bis 139° ab. Die Säure A ist unl. in kaltem W. und sd. Bzl., ll. in Ä. und Essigester, die Säure B ist ll. in W., Ä. und Essigester, unl. in Bzl. und Ligroin. Durch Kochen mit Barytwasser bis zur bleibenden alkalischen Rk. entstehen daraus die entsprechenden *A- und B-2,5-Dioxyadipinsäuren*, im rohen Zustande ölige, rotbraune Kristallmassen, die durch Waschen mit Ä. weiß werden. A (die racemische Säure?) kristallisiert aus W. in klaren Kristallen vom Smp. 173°, B (die konfigurations-inaktive Säure) in kleinen undeutlichen Kristallen vom Smp. 132 bis 134°. In den gewöhnlichen organ. Solventien sind beide unl., in W. ist die Dioxysäure A viel leichter l. als B. S.

Oswald Silberrad und Thomas Hill Easterfield. Studien über Carboxyglutarsäureäthylester [2]). — Läßt man Halogene auf *Natriumcarboxyglutarsäureäthylester* einwirken, so tritt keine Kondensation ein, sondern es entstehen Halogenderivate, wie sie auch direkt aus dem Ester zu erhalten sind. *α-Jodcarboxyglutarsäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_6J$, blaßgelbes, schweres Öl, spaltet leicht J ab. *α-Bromcarboxyglutarsäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_6Br$, farbloses, stark lichtbrechendes Öl, d_4^{15} 1,325. *α-Chlorcarboxyglutarsäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_6Cl$. Die Einw. von α-Bromcarboxyglutarsäureäthylester (s. o.) auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester verläuft nach folgender Gleichung: $COOC_2H_5 . CH_2 . CH_2 . CNa(COOC_2H_5)_2 + COOC_2H_5 . CH_2 . CH_2 . CBr(COOC_2H_5)_2 = COOC_2H_5 . CH_2 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr + COOC_2H_5 . CH_2 . CH : C(COOC_2H_5)_2$. Der neue ungesättigte *α-Carboxy-$\Delta^{\alpha\beta}$-glutaconsäureäthylester* ist ein farbloses Öl, $Sdp._{15}$ 173 bis 176°, das mit Na nicht reagiert und bei der Hydrolyse mit HCl Glutaconsäure (Smp. 132°) liefert. *Fa.*

Oswald Silberrad und Thomas Hill Easterfield. Studien über Carboxyglutarsäureäthylester. 2. Teil. Einwirkung von Bromcarboxyglutarsäureäthylester auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester [3]). — Die Rk. verläuft nach folgender Gleichung: $C_2H_5 . COO . CH_2 . CH_2 . CNa(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5 . COO . CH_2 . CH_2 . CBr(COOC_2H_5)_2 = C_2H_5 . COO . CH_2 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2 + NaBr + C_2H_5 . COO . CH_2 . CH : C(COOC_2H_5)_2$, d. h. es entsteht Carboxyglutarsäureäthylester und der ungesättigte *α-Carboxy-$\Delta^{\alpha\beta}$-glutaconsäureäthylester*. Letzterer gibt bei der Verseifung eine neue *Carboxyglutaconsäure*, welche leicht in CO_2 und *Glutaconsäure* zerfällt: $C_3H_3(COOC_2H_5)_3 + 3H_2O = COOH . CH_2 . CH : CH . COOH + 3C_2H_5OH + CO_2$. *Fa.*

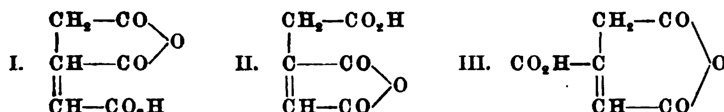
Carl Coutelle. Die zur Bildung von Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester führende Reaktion zwischen Malonsäureäthylester, Natriumalkoholat und Chloroform in alkoholischer Lösung [4]). — Die Versuche, eine günstigere Ausbeute an dem *Glutaconsäureester* zu erhalten als nach den bisherigen Resultaten, schlugen fehl, weil, wie Vf. nachwies, etwa 28 Proz. des Malonsäureesters durch das Na-Alkoholat in malonsaures Na verseift werden und etwa 15 Proz. des Esters nicht

---

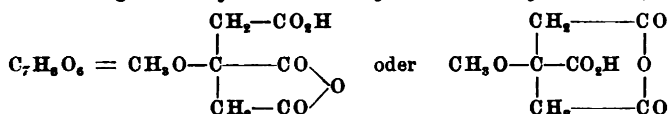
[1]) Ber. **24**, 2237; JB. f. 1891, S. 1586. — [2]) Chem. Soc. J. **85**, 862—864; Chem. News **89**, 259. — [3]) Chem. News **89**, 296; vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Inaugural-Dissertation, Leipzig 1903.

in die Rk. eintreten. Aus dem als Nebenprod. der Rk. entstehenden Isobutanhexacarbonsäureester erhielt Vf. durch Verseifen mit HCl unter CO_2-Abspaltung die *Isobutantricarbonsäure*, Smp. etwa 95°, die durch ihr *Ba-Salz*, $C_{14}H_{14}O_{12}Ba_3$, $4 H_2O$ und ihren *Trimethylester*, $C_{10}H_{16}O_6$, mit der Formel, $(COOCH_3-CH_2)_2=CH-CH_2-COOCH_3$, $Sdp._{23}$ 180 bis 185°, charakterisiert wurde. Auch ein *Pentaanilid* des *Isobutanhexacarbonsäureesters*, $C_{42}H_{39}N_5O_7$, Smp. 245°, wurde isoliert, zu dessen sicherer Identifizierung es jedoch an Material fehlte. *Fu.*

R. Anschütz und W. Bertram. Über die Aconitanhydridsäure [1]). — Easterfield und Sell [2]) haben durch Einw. von Acetylchlorid auf Aconitsäure eine *Aconitanhydridsäure* als hygroskopische Substanz vom Smp. 95° erhalten. Die Vff. erhielten bei der Wiederholung dieser Rk., wobei jedoch das Gemisch mit Chlf. unter Rückfluß bis zur Lsg. gekocht und dann ohne Erwärmen verdunstet wurde, bei 76° schmelzende, farblose, oktaëdrische Kristalle von Aconitanhydridsäure, $C_6H_4O_5$, ll. in Ä., Chlf., Acetanhydrid, schwer l. in Bzl. (hieraus in Blättchen kristallisierend). Sie entsteht auch beim Erhitzen von Aconitsäure in einem Bade von 140° unter Minderdruck. Die Anhydridsäure liefert, $^1/_2$ Std. im Bade von 175 bis 190° bei 15 bis 20 mm Druck erhitzt, ein Destillat von *Itaconsäureanhydrid* (Smp. 68°), bei atm. Druck auf 250° oder freiem Feuer erhitzt ein Destillat, das neben Itacon- hauptsächlich Citraconsäureanhydrid enthält, das durch Überhitzung des ersteren entsteht. Von den drei möglichen Formeln der Aconitanhydridsäure, entscheiden sich deshalb die Vff. für die erste.



Wasserfreie Methylocitronensäure [3]) gibt ebenso bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid *Methylocitronenanhydridsäure*,



die sich aus der etwas eingeengten Lsg. nach 12 Std. in prismatischen Kristallen vom Smp. 131° abscheidet. *S.*

T. C. N. Brocksmit. Die Jodoformreaktion auf Citronensäure [4]). — Eine wäss. Lsg. von *Citronensäure* wird mit $KMnO_4$ erwärmt, mit NH_3 und dann mit Jodlsg. versetzt und liefert so Jodoform. Sind andere Jodoform gebende Verbb. zugegen, so wird die Citronensäure in 90%igem A. mit $BaCl_2$ und NH_3 als Ba-Citrat gefällt, letzteres mit A. gewaschen, in Essigsäure gelöst und dann derselben Rk. unterworfen. *Fro.*

H. Kiliani und P. Loeffler. Oxydationsprodukte des Parasaccharins [5]). — Die Parasaccharinsäure hat nach den bisherigen Ver-

---

[1]) Ber. **37**, 3967—3970. — [2]) Chem. Soc. J. **61**, 1009; JB. f. 1892, S. 1822. — [3]) Ann. Chem. **327**, 231; JB. f. 1903, S. 882. — [4]) Pharm. Weekblad **41**, 401—404; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1671. — [5]) Ber. **37**, 3612—3616.

suchsergebnissen[1]) die Konstitution $CH_2(OH)-CH_2-C(OH)(COOH)-CH(OH)-CH_2-COOH$. Durch 7stündiges Erwärmen von 1 Tl. kristallisiertem Parasaccharin (das durch monatelanges Stehen des Parasaccharinsirups über H_2SO_4 als harter Kristallkuchen erhalten wird) mit 3 Tln. HNO_3 ($d = 1,2$) auf 45 bis 55° wird *Parasaccharinsäure*, $C_6H_{10}O_7$, erhalten, und zwar zunächst in Form ihres Ca-Salzes, aus dem durch Oxalsäure das Lacton der Säure, das *Parasaccharon*, $C_6H_8O_6$, gewonnen wird. Die Lsg. des letzteren in $^1/_5$ Tl. heißem W. liefert beim Erkalten langsam strahlige Blätter und derbere Prismen vom Smp. 159 bis 160°. Ihre verd. Lsg. in 2 Äq. KOH (1:15 W.) gibt mit der berechneten Menge $CaCl_2$ (in 2 Tln. W. gelöst) beim Reiben langsam derbe Warzen von *parasaccharinsaurem Calcium*, $C_6H_8O_7Ca + 5H_2O$, mit Kupfernitrat (in noch stärkerer Verdünnung) hellblaue Wärzchen des *Kupfersalzes*, $C_6H_8O_7Cu + H_2O$. — Durch Digerieren des parasaccharinsauren Baryums (10 Tle.) mit 30 Tln. HNO_3 ($d = 1,39$) bei 30 bis 35° wird neben Oxalsäure die dreibasische *Oxycitronensäure*, $C_6H_8O_8$, gebildet. Ihr *Calciumsalz*, $(C_6H_5O_8)_2Ca_3 + 18H_2O$, kristallisiert langsam in großen Tafeln, die an der Luft langsam verwittern und, sehr fein gepulvert, bei 110° $14H_2O$ verlieren. In Essigsäure ist es schwer l. Die aus dem Ca-Salze durch Zers. mit Oxalsäure gewonnene *Oxycitronensäure* kristallisiert teils in Nadeln, teils in derben Tafeln von der Zus. $C_6H_8O_8 + H_2O$, sll. in W., etwas schwerer in absolutem A., Smp. 159 bis 160° (wie Parasaccharon). Besonders charakteristisch ist das Dikaliumsalz und das neutrale Kupfersalz. Das *Dikaliumsalz*, $C_6H_6O_8K_2 + 4H_2O$, bildet schwer lösliche, glänzende, stark sauer reagierende Säulen. Eine neutrale Alkalisalzlsg. der Säure (1:50) gibt mit der berechneten Menge $Cu(NO_3)_2$ (1:10) nach einigen Stunden hellgrünblaue Krusten des *Kupfersalzes*, $(C_6H_5O_8)_2Cu_3 + 11H_2O$, die aus mikroskopischen, prachtvoll ausgebildeten Säulen bestehen. Bei 105° verliert es $9H_2O$. Dieselbe Lsg. erzeugt mit $CaCl_2$ beim Reiben der Wand langsam ein Ca-Salz von dem Habitus des oben beschriebenen; dagegen liefert eine stärkere Alkalisalzlsg. (1:20) mit $CaCl_2$ sogleich prächtige Nadelbüschel, die aber nach 4 bis 6 Stdn. verschwinden und durch derbe Krusten des obigen Salzes ersetzt werden. Ob diese Oxycitronensäure mit der schon länger bekannten identisch ist, bleibt wegen der mangelhaften Beschreibung der letzteren zweifelhaft. *S.*

Oswald Silberrad. Einwirkung von β-Jodpropionsäureäthylester auf Dinatriumäthantetracarbonsäureäthylester[2]). — *β-Jodpropionsäureester* — die *Jodpropionsäure* wurde direkt aus Glycerinsäure, J und gelbem P dargestellt — gab beim Erhitzen mit *Dinatriumäthantetracarbonsäureester* ein Öl, aus welchem bei der fraktionierenden Vakuumdest. als Hauptprod. gewonnen wurde: *Butan-$\alpha\gamma\gamma\delta\delta$-pentacarbonsäurepentaäthylester*, $COOC_2H_5.CH_2.CH_2.C(COOC_2H_5)_2.CH(COOC_2H_5)_2$. Farbloses Öl, Sdp.$_{17}$ 215 bis 218°. Die freie Säure war nicht kristallisiert zu erhalten; beim Kochen mit HCl liefert sie CO_2 und *Butan-$\alpha\gamma\delta$-tricarbonsäure*, $COOH.CH_2.CH_2.CH(COOH).CH_2.COOH$, prismatische Nadeln vom Smp. 122°[3]). Die Fraktion 120 bis

[1]) Kiliani u. Loeffler, Ber. **37**, 1196. — [2]) Chem. Soc. J. **85**, 611—615. — [3]) Auwers, Köbner u. Meyenburg, Ber. **24**, 2895; JB. f. 1891, S. 1632, geben 116 bis 120° an.

125° (17 mm) des oben erwähnten Öls erwies sich als *$\Delta^{\beta\gamma}$-Dihydromuconsäurediäthylester*, $COOC_2H_5 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . COOC_2H_5$. Die *freie Säure* kristallisiert nicht, ihr *Ag-Salz* wurde analysiert. Endlich erwies sich die Fraktion 227 bis 233° (17 mm) als *Äthyläthylentetracarbonsäuretetraäthylester*, $C(COOC_2H_5)_2 : C(COOC_2H_5)_2$. Die freie *Säure* war nicht kristallisiert zu erhalten, wohl aber ihr *Kaliumsalz*, $C_6H_2O_8K_2$. Der teerige Destillationsrückstand enthält *Hexan-$\alpha\gamma\gamma\delta\delta\zeta$-hexacarbonsäurehexaäthylester*, $COOC_2H_5 . CH_2 . CH_2 . C(COOC_2H_5)_2 . C(COOC_2H_5)_2 . CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$, neben *Hexan-$\alpha\gamma\delta\zeta$-tetracarbonsäuretetraäthylester*. Die erstere Säure ließ sich nicht rein gewinnen, wohl aber durch HCl in letztere überführen. *Hexan-$\alpha\gamma\delta\zeta$-tetracarbonsäure ($\alpha\alpha$-Diglutarsäure)*, $COOH . CH_2 . CH_2 . CH(COOH) . CH(COOH) . CH_2 . CH_2 . COOH$, wurde nach umständlicher Reinigung in sehr geringer Ausbeute erhalten in Form farbloser Prismen, Smp. 215° (Zers.), wl. in organischen Lösungsmitteln, besser in heißem W. *Fa.*

Tierische und pflanzliche Fette. Wachsarten.

Allgemeines. — Hans Kreis und August Hafner. Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride [1]). — Bekanntlich kristallisiert *Schweinefett* in losen Tafeln, *Rinds-* und *Hammelfett* dagegen in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Diese Verschiedenheit der Kristallformen ist nicht durch bloße quantitative Unterschiede im Stearin- bzw. Oleïngehalt der Fette bedingt. Vielmehr ist im Schweinefett eine bisher unbekannte Fettsäure, *Heptadecylsäure*, $C_{17}H_{34}O_2$, vorhanden, die sich im Rinds- und Hammelfett nicht findet. In diesen letzteren ist *Palmitodistearin*, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$, im Schweinefett ein Heptadecyldistearin, $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$, anzunehmen. Die ersten oleïnhaltigen Kristallisationen dieser drei Fette sind als feste Lsgg. von Palmitodistearin bzw. Heptadecyldistearin in Oleïn oder gemischten oleinhaltigen Glyceriden aufzufassen. — Die aus Schweinefett isolierte Heptadecylsäure, aus A. Kristalle, Smp. 55,5°, ist vielleicht identisch mit der Daturinsäure. 100 ccm 95 volumproz. A. lösen bei 0° 0,97 g der Säure. Ag-Salz, $Ag(C_{17}H_{33}O_2)$, weiße voluminöse Flocken. Mg-Salz, $Mg(C_{17}H_{33}O_2)_2 + 3 H_2O$, ll. in A., verliert 2 Moll. W. beim Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 und das 3. Mol. bei 120°. Pb-Salz, $Pb(C_{17}H_{33}O_2)_2$, weißes Pulver, ll. in heißem A. — Nach dem Verfahren von Guth [2]) haben Vff. folgende gemischte Fettsäureglyceride synthetisch dargestellt. *β-Distearin*, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)OH$, Smp. 74,2°. *$\alpha$-Distearin*, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(OH)(C_{18}H_{35}O_2)$, Smp. 72,5°, aus α-Dichlorhydrin und Stearinsäure. *β-Palmitodistearin*, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$, aus Ä. kleine zu Büscheln vereinigte Nädelchen, die, aus dem Schmelzfluß erstarrt, bei 52,2 und 62,2°, in kristallinischem Zustande nur einmal bei 63,0 schm. und dem *α-Palmitodistearin* sehr ähneln. *β-Hepta-*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 641—669; vgl. auch JB. f. 1903, S. 885 f. — [2]) Zeitschr. Biol. 44, 78; JB. f. 1903, S. 766.

decyldistearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(C_{17}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$, bei 20 stündigem Erhitzen von α-Distearin mit Heptadecylsäure unter vermindertem Druck im Sandbade bis auf 200°. Aus Ä. kleine, wohl ausgebildete Tafeln mit schief abgeschnittenen Enden, völlig identisch mit den aus Schweinefett abgeschiedenen gemischten Glyceriden. Aus dem Schmelzfluß erstarrt, schm. es bei 51,8 und 66°, in kristallinischem Zustande nur bei 66°. — Bei der Darst. von gemischten ölsäurehaltigen Glyceriden entstehen bei Einw. von Ölsäure auf Dipalmitin und Distearin ganz beträchtliche Mengen von Tripalmitin und Tristearin. Dadurch und nicht infolge von Verharzungen, wie Guth angenommen, sind die Ausbeuten an Oleodipalmitin und Oleodistearin verhältnismäßig gering. *Oleodistearin*, durch 30 stündiges Erhitzen von 4 g α-Distearin und 2 g Ölsäure bei 200° unter vermindertem Druck gewonnen, weiße Flocken, schm. bei 28 bis 30° bzw. 42°, das Oleodistearin aus β-Distearin dagegen bei 29 bis 31° bzw. 42°. Die synthetisch dargestellten Oleodistearine haben einen etwas niedrigeren Smp. als die bisher bekannt gewordenen natürlichen Oleodistearine (44 bis 45°), wenn auch die von Hansen [1]) als gemischte Glyceride beschriebenen Verbb. nach Ansicht der Vff. wohl nur Gemische verschiedener Glyceride gewesen sein dürften. *Rh.*

P. Pastrovich. Versuche zur Herstellung von Stearin aus Fettsäuren mit Hilfe von Alkohol [2]). — Fettsäuren wurden in der 2½- bis 3 fachen Menge verd. A. kristallisieren gelassen, der Kristallbrei durch eine Filterpresse getrieben, der Presseninhalt mit verd. A. behandelt und dieser dann durch strömenden Dampf oder sd. W. verjagt. Die Ausbeute an *Stearin* betrug 80 bis 95 Proz. der Theorie, war also höher als nach dem gewöhnlichen Preßverfahren. Der rötliche Stich der Stearinproben wurde durch Behandlung mit Chinaclay entfernt. — Die aus dem Jahre 1888 stammenden Versuche bedürfen noch hinsichtlich der Verluste an A. der Ergänzung. *Rh.*

Henri Pottevin. Biochemische Synthese des Oleïns und einiger Ester [3]). — Wie Vf. früher gezeigt hat, bildet Ölsäure mit Glycerin unter dem Einfluß des Pankreasfermentes *Monooleïn*. Dieses liefert, in der 15 fachen Menge Ölsäure gelöst, im Ofen bei 36° bei Ggw. von 1 Proz. Pankreasgewebe — bereitet durch Entwässern und Entfetten der feingehackten Pankreasdrüse vom Schwein mit A. und Ä. — *Trioleïn*, $D.^{15}$ 0,915. Bei Ersatz des Glycerins durch verschiedene Alkohole (Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohol) erhält man die entsprechenden Äther. Am raschesten verläuft die Esterifizierung mit Amylalkohol unter Entstehung von *Amyloleat*, geruchlose neutrale Fl., $D.^{15}$ 0,897, unter 0° erstarrend. Auch die in Amylalkohol wl. Stearinsäure liefert mit der Diastase des Pankreasfermentes das *Amylstearat*, aus A. kleine Tafeln, Smp. 21°, unl. in W., l. in Ä. *Essigsäure*, *Propion-* und *Buttersäure* werden nur dann esterifiziert, wenn ihre Konz. in A. eine bestimmte Grenze, bei Essigsäure z. B. 8 Proz., nicht überschreitet. *Milchsäuren* (d- und l-) sowie *Benzoësäure* sind indifferent gegen das Ferment. 4 Prom. Milchsäure verzögern, 8 Prom. verhindern die Esterifizierung

---

[1]) Arch. Hyg. **42**, 1 (1902). — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**, 1—3; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 407. — [3]) Compt. rend. **138**, 378—380.

der Ölsäure in Amylalkohol, so daß also die Milchsäure der Gewebe auf den Prozeß der Bildung von Fetten hindernd wirken kann. Eine Lsg. des Pankreasgewebes tritt bei allen diesen Rkk. nicht ein. Die erhaltenen Ester werden in Berührung mit dem Pankreasferment bei Ggw. von überschüssigem W. verseift. Jedenfalls üben die Pankreasfermente in nicht wäss. Lsg. eine Esterifizierung aus, die den chemischen Versuchen hinsichtlich des Esterifizierungsgrades und des Verlaufes durchaus gleichgestellt werden kann. *Rh.*

L. Derlin. Über das menschliche Fett [1]). — Vf. gibt in dieser Arbeit eine Zusammenstellung über die Resultate, die bei der Erforschung des *menschlichen Fettes* sich ergeben haben, indem er hierbei in erster Linie die Arbeit von Jaeckle berücksichtigt, der durch seine Untersuchungen zeigte, daß ein menschliches Fett in seiner chemischen Zusammensetzung keine Unterscheidungsmerkmale gegenüber den Fetten der höheren Säugetiere aufweist. *Tr.*

Otto Lemmermann und G. Linkh. Über den Einfluß der Fütterung auf die Beschaffenheit des Körperfettes [2]). — Die Eigenschaften des Körperfettes werden durch äußere Faktoren, wie die Wärme und die Art der Ernährung, stark beeinflußt. Man vermag den Charakter eines Fettes leicht innerhalb weiter Grenzen zu verändern. Tierversuche ergaben, daß bei Fütterung mit Palmkuchen die einzelnen Körperfette (Rücken- und Bauchspeck, Nieren- und Darmfett) im allgemeinen eine bessere Qualität besaßen als bei Fütterung mit Mais. Rücken- und auch Bauchspeck zeigten einen niedrigeren Smp., dagegen höhere Jod- und Refraktometerzahlen als Nieren- und Darmfett. Je weiter die Fette von der Körperoberfläche entfernt liegen, um so niedriger ist ihr Gehalt an Ölsäure und um so höher ihr Smp. *Rh.*

Winckel. Über belichtete Fette [3]). — Olivenöl, Leinöl, Ricinusöl, Schweinefett, Kakaobutter und Lebertran reagieren in frischem Zustande nicht mit Phloroglucin-Salzsäure, färben sich aber nach etwa einstündiger Belichtung durch direktes Sonnenlicht mit diesem Reagens besonders an der Oberfläche rot. Fett, das im Vakuum dem Sonnenlicht ausgesetzt worden war, gab die Rk. nur schwach selbst nach Verlauf mehrerer Stunden, während Fett, das nur im Dunkeln an der Luft oder im Vakuum gestanden, die Rk. auch nach mehreren Monaten nicht zeigte. Bei der Dest. von belichtetem Schweinefett mit Wasserdampf erhielt Vf. ein Destillat von ranzigem Geruch, das an Ä. ein Gemisch von Aldehyden und freier Ölsäure abgab. Auf diese Säure ist die Vanillin- und Phloroglucinsalzsäurerk. zurückzuführen. Man hat zwei Arten von Ranzigkeit zu unterscheiden, dieselben treten entweder im Dunkeln ohne Bildung oder aber im Sonnenlicht unter gleichzeitiger Bildung von freier Ölsäure ein. *Rh.*

A. Heffter. Über die Zerlegung des Jodkaliums durch Fette [4]). — Vf. hat die bekannte Tatsache, daß mit Jodkalium verriebenes Schweinefett kleine Mengen von freiem Jod abscheidet, auf chemischem

---

[1]) Pharm. Zeitg. 49, 805—807. — [2]) Landw. Jahrbücher 32, 635—653; Ref. Chem. Centr. 75, I, 311—312. — [3]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 42, 1123—1124; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1522. — [4]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 42, 320—322.

Wege aufzuklären versucht. Als ein längere Zeit aufbewahrtes Schweinefett, das eine stark jodabspaltende Wirkung zeigte, mit W. verrieben wurde, konnte in letzterem durch verschiedene Rkk. Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden. Da die Fette zu den autoxydablen Prodd. zählen, so können peroxydartige Verbb. entstehen, die nun auf W. oxydierend wirken können, oder das H_2O_2 entsteht direkt ohne vorherige Bildung von Peroxyden. *Tr.*

Johannes Prescher. Kriterien für die Reinheit tierischer und pflanzlicher Fette im Rahmen des deutschen Arzneibuches [1]). — Diese Arbeit enthält eine sehr eingehende Besprechung über die Bestimmung von physikalischen Konstanten, die ebenso wie chemische Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Reinheit von tierischen und pflanzlichen Fetten herangezogen werden können. Berücksichtigt sind hierbei Smp.-Bestimmung, spez. Gew., Jodzahl, Brechungsvermögen, Säure-, Ester-, Verseifungszahl, Erstarrungspunkt, Farbenrkk. sowie Geruchs- und Geschmacksprobe. *Tr.*

Fr. Wiedmann. Zum Nachweis verdorbener Speisefette [2]). — Vf. bestätigt, daß *ranzige Fette* die Bishop-Kreissche Rk. [vgl. Kreis] [3]) zeigen und sich mit Phloroglucin kirschrot färben. Die letztere Rk. kann zum Nachweis der Ranzigkeit eines Fettes in folgender Ausführungsform dienen: Man fügt zu 5 ccm einer etwa 0,1 %igen Lsg. von Phloroglucin in Aceton 5 ccm geschmolzenes Fett und 2 bis 3 Tropfen konz. H_2SO_4. Je nach dem Grad der Zers. ist die Färbung mehr oder weniger intensiv, und zwar gaben noch Mischungen von frischem Speisefett mit 1 Proz. eines ranzigen Fettes eine rosa Färbung. Die aus ranzigen Fetten isolierten Fettsäuren zeigten keine Färbung, dagegen ließ sich aus dem mit Ä. ausgeschüttelten, im Dampfstrom erhaltenen Destillat ein Körper nachweisen, der sich wie ranziges Fett verhielt. Bei 200 bis 250° verlieren die Fette ihre Reaktionsfähigkeit gegen Phloroglucin wie gegen Sesamöl und HCl, erlangen dieselbe aber bald wieder. — Pyrogallol gibt mit ranzigen Fetten (5 ccm) und HCl (10 ccm, D. 1,19) einen malvenfarbigen Ton, p-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. eine mehr oder minder starke Gelbfärbung. Beim Schütteln von ranzigen Fetten mit einer Lsg. von Guajakharz in Aceton und Acetanhydrid entsteht eine deutliche Blaufärbung. Eine solche tritt auch in geringem Grade beim Schütteln von Acetanhydrid mit Guajakharz allein ein, verschwindet aber bald und liefert eine Reaktionsfl., die bei allen ranzigen Fetten rasch einen dunkelbraunen Farbenton annimmt. Beim Erhitzen über 200° hört, wie beim Phloroglucin, die Reaktionsfähigkeit auf. *Rh.*

Hans Kreis. Über Farbenreaktionen fetter Öle [4]). III. Mitteilung. — Vf. betont zunächst seine Priorität [5]) gegenüber Canzoneri und Perciabosco [6]), betreffend das Verhalten alter *Sesamöle* bei der Baudouinschen Rk. Auch hat Vf. entgegen der Auffassung von Wiedmann [7]) die Kreissche Rk. stets als allgemein anwendbar bei Fetten

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 45, 699—705, 717—721, 781—787, 800—803. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 136—139. — [3]) Chemikerzeit. 26, 1014 (1902). — [4]) Daselbst 28, 956—957. — [5]) Daselbst 27, 1030; JB. f. 1903, S. 934. — [6]) Gazz. chim. ital. 33, II, 253; JB. f. 1903, S. 935. — [7]) Vgl. vorstehendes Referat.

betrachtet. Vf. fand, daß alle Phenole, die nach Bellier reagieren, auch die Kreissche Rk. geben. Umgekehrt hat dieser Satz keine Gültigkeit. Die Rk. führt man, entgegen Wiedmann, am besten derart aus, daß gleiche Volume Öl oder geschmolzenes Fett und HCl, D. 1,19, geschüttelt und nach Zusatz eines Volumenteils einer äther. Phloroglucinlsg. wieder geschüttelt werden. *Sesamol*, dessen Isolierung aus Sesamöl Vf. noch beschreibt, ist höchstwahrscheinlich die Ursache der Furfurolrk., und scheint ein hochmolekulares Phenol mit mindestens 2 Hydroxylgruppen in m-Stellung, vielleicht auch ein Ä. eines derartigen Phenols zu sein. Sesamol ist noch an folgenden Rkk. zu erkennen. Es ist in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe l. Eine äth. Lsg. gibt beim Schütteln mit Samenölen und HNO_3, D. 1,4, eine rasch vorübergehende Grünfärbung. Läßt man etwas Sesamol durch einen Fichtenspan aufsaugen und taucht diesen nachher in HCl, D. 1,19, so tritt bald eine intensive Grünfärbung auf. Diese neue Ligninrk. läßt sich übrigens auch direkt mit Sesamöl erhalten. Überhaupt scheint eine Verwandtschaft zwischen der Kreisschen Rk. auf belichtete Fette und der Ligninrk. zu bestehen, indem in beiden Fällen es sich um die Einw. von Phenolen auf Aldehyde bei Ggw. von konz. HCl und meist um ganz ähnliche Färbungen handelt. *Rh.*

Utz. Das Refraktometer und seine Verwendung bei der Untersuchung von Fetten, Ölen, Wachs und Glycerin [1]), — Ein Überblick über das auf diesem Gebiete veröffentlichte Material mit Literatur und zahlreichen Abbildungen. *Rh.*

K. Farnsteiner. Zur Untersuchung der Fette mit dem Refraktometer nach Zeiß-Wollny [2]). — Das Wollnysche Spezialthermometer für refraktometrische Bestimmungen entspricht nicht den heutigen strengeren Anforderungen. Einfacher und zuverlässiger ist es, ein gewöhnliches Thermometer zu benutzen, bei dem man eine Korrektionsskala anbringen kann. Man erlangt so den Vorteil des Spezialthermometers, nicht erst eine Berechnung der Korrektur für den Temperaturunterschied durchführen zu brauchen. Derartige Thermometer sind durch Karl Zeiß-Jena zu beziehen. *Rh.*

Albert E. Leach und Hermann C. Lythgoe. Eine Vergleichsrefraktometerskala zum Gebrauch für Fette und Öle [3]). — Bekanntlich sind die Brechungsindices je nach der Temperatur verschieden, z. B. niedriger bei höherer Temperatur. Vff. haben die Ablesungen an der Zeißschen Skala in Werte von n_D umgerechnet und unter Anbringung der erforderlichen Korrekturen wieder auf Skalenteile bezogen. Mittels eines besonderen App., dessen Konstruktion nach Art eines Rechenschiebers aus dem Original zu ersehen ist, lassen sich die Brechungsindices ohne weitere Umrechnung bei verschiedenen Temperaturen direkt ablesen. *Rh.*

Thomas Edward Thorpe. Ein einfacher Thermostat zum Gebrauch in Verbindung mit der refraktometrischen Prüfung von Ölen

[1]) Seifensiederzeit. 31, 453—454, 472—474, 492—494, 510—511, 528—529, 555—557, 573, 592, 609, 672—673, 692—693, 708—709, 731—733, 753—754, 796—797, 816—817, 835, 861, 875. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 407—411. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1193—1195.

und Fetten[1]). — Um durch den Zeißschen App. einen Wasserstrom von konstanter Temperatur leiten zu können, gibt Vf. einen Thermostaten an, der im wesentlichen aus einem Kessel zur Dampferzeugung besteht, der eine Kupferschlange trägt, in der das W. erhitzt wird. Das W. durchströmt zunächst einen Rückflußkühler, gelangt von dort in einen kleinen, mit Abflußrohr versehenen Glascylinder, in dem das W. auf konstantem Niveau erhalten wird, wird dann in der Kupferschlange erhitzt und schließlich durch einen Kautschukschlauch dem App. zugeleitet. *Rh.*

M. Pleißner. Untersuchung über die relative innere Reibung von Speisefetten und fetten Ölen[2]). — Mittels des von Ostwald[3]) angegebenen kleinen App. hat Vf. die relative innere Reibung ϱ (W. von $20^0 = 1$) von Ölen bestimmt. Während die innere Reibung von Leinöl, Sesamöl und Vaselinöl relativ gering ist, erreicht das Ricinusöl bei der Versuchstemperatur 20° den 20fachen Wert; Olivenöl, Arachisöl und Cottonöl bewegen sich in mittleren Werten. Eine Unterscheidung der Öle läßt sich daher auf diesem Wege kaum erreichen, auch nicht bei höherer Temperatur. Bei 100° beträgt die innere Reibung etwa $^1/_{10}$ des bei 20° gefundenen Wertes, ausgenommen beim Ricinusöl und beim Paraffinum liquidum D. A. B. IV., bei denen sie auf $^1/_{50}$ bzw. $^1/_{25}$ sank. Die aus den fetten Ölen abgeschiedenen Fettsäuren zeigen eine etwa um die Hälfte geringere innere Reibung als das ursprüngliche Öl. Ähnliche kleine Werte zeigen auch die reinen Fettsäuren; bei den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ nimmt die relative innere Reibung der Fettsäuren mit steigendem Mol.-Gew. zu, während die DD. abnehmen. Ungesättigte Säuren, wie Öl- und Leinölsäure, vermehren den Flüssigkeitsgrad der fetten Öle und haben selbst einen kleineren Reibungskoëffizienten als die entsprechenden gesättigten Fettsäuren. Eine Erklärung für die große Zähigkeit von Ricinusöl läßt sich bisher nicht geben. Butter, Margarine und Palmin lassen sich anscheinend auf Grund ihrer Viskosität bei 35° unterscheiden. Auch wird sich ein Zusatz von Margarine oder Palmin zu Butter bei über 20 Proz. erkennen lassen. Dagegen werden Mischungen von Margarine und Palmin sich auf diese Weise nicht nachweisen lassen. *Rh.*

M. Tortelli. Thermoleometer. Ein Apparat, der gestattet, Verfälschungen von Olivenöl und auch anderen Pflanzen- und Tierölen zu erkennen[4]). — Der vom Vf. zur Ausführung der Maumené-Probe empfohlene App. besteht aus einem Vakuumgefäß und einem Rührthermometer, zu beziehen bei Martignoni und Mela-Genua. 20 ccm des betreffenden Öles bringt man mit einer Pipette in das Vakuumgefäß, rührt gut mit dem Thermometer etwa eine Minute durch, notiert die Anfangstemperatur, fügt vorsichtig unter Umrühren mit einer anderen Pipette 5 ccm H_2SO_4, D. 1,8413, hinzu und notiert den Höchstpunkt. Die Differenz zwischen der End- und Anfangstemperatur des Versuches gibt den Thermoschwefelsäuregrad des betreffenden Öles an. Öl und

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 257—259. — [2]) Arch. Pharm. **242**, 24—31. — [3]) Grundriß der allgemeinen Chemie 1889, S. 114 und F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik 1901, S. 223. — [4]) Boll. chim. farm. **43**, 193—203; Gazz. chim. ital. **34**, II, 185—198; Monit. scientif. **18**, II, 825—830.

H_2SO_4 müssen dieselbe Temperatur besitzen, ferner muß man die Konz. der H_2SO_4 durch einen Versuch mit 20 ccm destilliertem W. kontrollieren, die mit 5 ccm H_2SO_4, D. 1,8413, eine Temperaturerhöhung von 50,3° ergeben. — Man kann so Verfälschungen in Ölen nachweisen und aus dem Thermoschwefelsäuregrad bei den meisten Ölen, ausgenommen beim *Ricinusöl*, auf die Jodzahl schließen. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Konstanten beträgt a) für nicht trocknende Öle mit Jodzahlen zwischen 80 bis 90 etwa 1,85, b) für halbtrocknende Öle mit Jodzahlen zwischen 100 bis 110 1,65 bis 1,55, und c) für trocknende Öle mit Jodzahlen zwischen 125 bis 185 1,55 bis 1,4. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. im Thermoleometer ermittelten Zahlen:

Öl	Erhitzungsgrad	Öl	Erhitzungsgrad
Olivenöl	44	Mohnöl	88,4
Cottonöl	78,0	Mandelöl	50,7
Sesamöl	71,3	Aprikosenöl	60,5
Colzaöl	61,2	Haselnußöl	48,0
Rapsöl	60,8	Pfirsichkernöl	50,7
Erdnußöl	50,6	Senföl	58,6
Traubenkernöl	73,6	Ricinusöl	67,8
Maisöl	82,0	Hanföl	89,0
Leinöl	124,4	Stillingiaöl	136,2

Die Abweichungen von diesen Zahlen können bis zu 3 Einheiten betragen; ranzige Öle behandelt man zuvor zweckmäßig mit etwas überschüssigem NH_3, erhitzt mit entwässerter Fullererde und filtriert. Trocknende Öle verd. man am besten mit Olivenöl in einem bestimmten Verhältnis und berechnet dann den Erhitzungsgrad. — Vf. macht noch Angaben über den Einfluß der Konz. von H_2SO_4 auf den Erhitzungsgrad, der z. B. mit einer H_2SO_4, D. 1,827, beim Olivenöl nur 32,2° beträgt. Die Methode von Thomson und Ballantyne[1]), die durch die Bestimmung der $\frac{\text{Temperaturerhöhung des Öles}}{\text{Temperaturerhöhung des W.}} \times 100$ zu konstanteren Zahlen gelangt sein wollen, ist zu verwerfen. *Rh.*

L. Archbutt. Notiz über die Bestimmung der Jodzahl durch Jodbromid[2]). — Vf. bestätigt die Angaben von Hunt[3]) und von Harvey[4]), daß die mit der Hanusschen Lsg. erhaltenen Jodzahlen niedriger, besonders bei den Substanzen mit hoher Jodzahl, ausfallen, als mit der Wijsschen Lsg. und auch untereinander keine so gute Übereinstimmung zeigen. So fand Vf. z. B. bei amerikanischem Terpentinöl nach der Hanusschen Methode die Zahlen 269,2 und 272,9, nach der Wijsschen übereinstimmend zweimal 320,9. *Rh.*

F. H. van Leent. Die bei Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden Reaktionen[5]). — Die wirksamen Bestandteile der Lsgg. von Hübl, Ephraim und Wijs sind Jodmonochlorid und unterjodige

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 10, 234; JB. f. 1891, S. 2554. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 306. — [3]) Daselbst 21, 455. — [4]) Daselbst, S. 1439. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 661—670.

Säure; beide werden addiert, was vom jodometrischen Gesichtspunkte aus dasselbe ist. Diese Additionsprodd. unterliegen keiner Veränderung durch Abspaltung oder Einw. von Salzsäure. Die HCl, die bei der Jodzahlbestimmung frei wird, findet ihren Ursprung in der hydrolytischen Spaltung des Jodmonochlorids und in der Addition von unterjodiger Säure. Substitution von Wasserstoff durch Halogen findet nicht statt. Die Jodzahl ist ein Maß für die ungesättigten Verbb. in den Fetten. Für Jodzahlbestimmungen verdient die Lsg. von Wijs, Jodmonochlorid in Essigsäure von 99 Proz., den Vorzug. *Rh.*

Adalb. Panchaud. Über Bestimmung der Jodzahl von Fetten und fetten Ölen [1]). — Bei der Bestimmung der Jodzahl nach v. Hübl ist nach den Untersuchungen von Wijs die unterjodige Säure der eigentliche Träger der Rk. Wijs hat nun, um die Bestimmung der Jodzahl beschleunigen zu können, eine Auflösung von JCl in Essigsäure verwendet. Dieses Reagens reagiert schon in wenigen Minuten, liefert jedoch für die Jodzahl meist höhere Werte, als man sie nach der v. Hüblschen Methode erhält. Da die Herstellung der Chlorjodlsg. eine zu umständliche und die Rk. dieser Lsg. eine allzuheftige ist, so hat Hanus anstatt JCl das gemäßigter wirkende und bequem darstellbare JBr vorgeschlagen. Vf. hat dieses von Hanus vorgeschlagene Reagens auf seine Brauchbarkeit geprüft und gefunden, daß man mit diesem die gleichen Zahlenwerte erhält, als wenn man sich der von v. Hübl angewandten Reagenzien bedient. Die JBr-Lsg. bereitet man, indem man 6,35 g Jod mit 4,0 g Br bis zum Flüssigwerden erwärmt und nach dem Erkalten das gebildete JBr in Essigsäure löst. Der Titer dieser JBr-Lsg. wird durch einen blinden Versuch bestimmt, bei dem man genau wie bei der eigentlichen Jodzahlbestimmung, nur unter Weglassung des Öles, verfährt. Zur Jodzahlbestimmung gibt man zu dem mit 15 ccm Chlf. versetzten Öle 25 ccm JBr-Lsg. langsam tropfenweise hinzu, läßt unter Umschwenken 15 Min. stehen, versetzt mit 15 ccm 10%iger JK-Lsg. und titriert mit $Na_2S_2O_3$. *Tr.*

L. M. Tolman. Ein Vergleich der Halogenabsorption von Ölen nach den Methoden von Hübl, Wijs, Hanus und Mac Ilhiney [2]). — Aus seinen Untersuchungen folgert Vf.: 1. Die Methoden von Wijs und Hanus liefern weit bessere Resultate als die von Hübl. 2. Die Hanussche Lsg. gibt Zahlen, die am besten mit den bekannten Werten übereinstimmen, auch ist sie leichter zu bereiten; erforderlich ist jedoch, damit schnelle Einw. erfolgt, ein Überschuß von 60 bis 70 Proz. 3. Die Wijssche Lsg. wirkt rascher und es bedarf nur eines Überschusses von 35 Proz., so daß man bei dieser Methode an Zeit bei der Titration und an Reagenzien spart, doch liefert sie höhere Resultate. 4. Bei beiden Methoden, der Hanusschen und der Wijsschen, genügt eine Einwirkungsdauer von 30 Minuten. 5. Essigsäure ist ein besseres Lösungsmittel als Tetrachlorkohlenstoff. 6. Bromlsg. sowie Chlorjod oder Bromjod in Tetrachlorkohlenstoff sind gewöhnlich nicht geeignet. 7. Zur Bestimmung der Substitutionszahl ist Jodchlorid in Tetrachlorkohlenstoff die am meisten befriedigende Lsg. 8. Da Chlorjod und Bromjod weit

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 42, 113—118. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 826—837; vgl. JB. f. 1903, S. 887.

weniger flüchtig sind als Brom, so hat man geringeren Verlust bei ersteren Reagenzien zu befürchten als mit Brom. *Rh.*

H. L. Visser. Die Jodzahl einiger Fette und Wachsarten, bestimmt nach dem Verfahren von Wijs[1]). — Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. an notorisch reinen Fetten gefundenen Konstanten:

	$D_{\cdot 20}$	Jodzahl nach Wijs		$D_{\cdot 20}$	Jodzahl nach Wijs
Schweinefett .	—	51,5	Kokosnußfett .	—	8,3
Kakaobutter . .	—	34,5	Mandelöl . . .	0,9164	105,8
Muskatbutter .	—	60,7—64,6	Olivenöl . . .	0,9124	85,0
Wollfett	—	35,3	Sesamöl . . .	0,9174	110,9
Gelbes Wachs .	—	13,8	Lorbeeröl . . .	—	90,2
Japanwachs . .	—	10,6	Leinöl	0,9293	181,8
Walrat	—	5,9	Ricinusöl . . .	0,9597	88,2
Lebertran . . .	0,9215	155,3			

Rh.

P. Pastrovich. Über die Selbstspaltung roher tierischer Fette[2]). — Die Verseifung des rohen *Rindertalgs* wird hervorgerufen durch Zersetzungsprodd. der den rohen Talg einhüllenden Membranen. Sie hängt ab von der Zus. des Ausgangsmaterials und wird durch Zusatz von W., Alkalien und NH_3 beschleunigt. Mineralsäuren und 2 Proz. Chloralhydrat verzögern die Rk., 2 Proz. $HgCl_2$-Lsg. verhindert sie ganz. Die Zeit, in der bei 35° der größte Teil des Fettes gespalten wird, beträgt mehrere Wochen. *Fu.*

W. Connstein. Über Fettspaltung durch Enzyme[3]). — Es wurde die Beobachtung gemacht, daß es gelingt, die in manchen ölhaltigen Pflanzensamen vorhandenen fettspaltenden Kräfte dadurch wirksam zu machen, daß man die betreffenden Samen auf die zu spaltenden Fette in Ggw. geringer Mengen sauer reagierender Substanzen einwirken läßt. Wenn man ein beliebiges Fett, z. B. Olivenöl, mit fein gemahlenem Ricinussamen und wenig verd. H_2SO_4 verreibt, so tritt eine mehr und mehr fortschreitende Spaltung des Olivenöles unter Bildung von *Olivenölsäure* und *Glycerin* ein. Vf. beschreibt die praktische Anwendung dieser Beobachtung auf Fette. *Bsch.*

E. Hoyer. Über fermentative Fettspaltung[4]). II. Mitteilung[5]). — A. *Versuche zur Isolierung des Enzyms.* Eine quantitative mechanische Isolierung des fettspaltenden Enzyms gelang nicht, wohl aber eine gewisse Anreicherung, indem unwirksame Bestandteile aus dem Ricinussamen entfernt wurden. Dabei tritt eine allgemeine Herabminderung der Enzymwirkung ein, so daß in technischer Hinsicht sich Vorteile nicht ergeben. Auch die Versuche zur Darst. einer Fermentlsg. waren erfolglos. — B. *Das Zerreiben des Samens.* Für technische Zwecke empfiehlt sich ein kurzes, aber energisches Zerreiben oder Zerquetschen des geschälten Samens, z. B. mittels einer Farbenreibmühle oder Seifenpiliermaschine. — C. *Wichtigkeit des Säurezusatzes.* Vf. ist zu folgenden

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 419. — [2]) Wien. Akad. Ber. 113, 16—25. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 537—544. — [4]) Ber. 37, 1436—1447. — [5]) I. Mitteilung: Ber. 35, 3988; vgl. auch JB. f. 1903, S. 888.

Ergebnissen gelangt: 1. Für eine bestimmte Samen- resp. Fermentmenge ist eine bestimmte absolute Menge Säure zur Erzielung eines optimalen Spaltungseffektes notwendig. 2. Die geprüften Säuren (Schwefel-, Oxal-, Ameisen-, Essig-, Buttersäure) sind in annähernd gleicher Weise zur Auslösung der Enzymwirkung befähigt. 3. Die Grenzen, innerhalb welcher die absolute Säuremenge schwanken darf, sind für die einzelnen Säuren verschieden und scheinen von der Dissoziationsfähigkeit der Säuren abzuhängen. Stark dissoziierte Säuren verlangen genau einzuhaltende Mengenverhältnisse, schwächer dissoziierte Säuren gestatten größere Schwankungen. 4. Der Umstand, daß zur Erzielung des Spaltungsoptimums bei gleicher Samenmenge eine bestimmte Mindestmenge einer Säure notwendig ist, läßt vermuten, daß während der Fettspaltung die Säure mit dem Samen in chemische Wechselwirkung tritt. — Ähnliche Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Säurekonz. sind auch für die längst bekannten proteolytischen Enzyme der Pflanzensamen festgestellt worden [1]). — CO_2 läßt sich nicht an Stelle der anderen Säuren verwenden; von Fettsäuren muß verhältnismäßig sehr viel Säure genommen werden, um eine technisch genügende Spaltung zu erzielen. Praktisches Interesse hat aber die Anwendung von Fettsäure nicht, da man immer die Emulsion durch Schwefel- oder Oxalsäure trennen muß und so etwas Säure in das Glycerinwasser hineinbekommt. *Rh.*

S. Fokin. Zur Frage über die Zerlegung der Fette durch Enzyme [2]). — Die Art des *Ricinussamens* und die Zeit seiner Aufbewahrung sind ohne weiteren Einfluß auf seine Spaltungsfähigkeit. Die Wassermenge hängt von der Quantität des zur Spaltung dienenden Samens ab; bei großen Samenmengen (20 bis 40 Proz.) ist dieser Einfluß allerdings nur gering. Die Konz. der Säure (H_2SO_4, HCl u. a.) muß in den Grenzen $^1/_{20}$ bis $^1/_{200}$ n. liegen. Die Menge der Säure muß 5 bis 40 Proz. der angewandten Samenmenge betragen. Bei zu kleinen Säuremengen verzögert sich der Fettspaltungsprozeß; zu große Säuremengen und eine zu hohe Konz., über $^1/_{10}$ n., können die Wirkung des Fermentes vollständig vernichten. Durch große Samenmengen kann man auch in der Ruhe hohe Spaltungseffekte erreichen, beim Durchmischen spielt aber die Samenmenge, wenigstens in den Grenzen zwischen 5 bis 40 Proz., kaum eine Rolle. Je sorgfältiger das Durchmischen der Masse und je mehr Material (Fette) zum Ansatz verwendet wird, um so höher steigt die Ausbeute. Mit 2 Proz. Samen ließ sich im Verlauf von 2 bis 3 Tagen eine Spaltung bis zu 90 und 95 Proz. Fettsäuren erreichen. Feste und auch alte ranzige Fette spalten sich schlechter, als flüssige Fette, bei denen es auf die Temperatur auch nicht so sehr ankommt. Bei festen Fetten arbeitet man zweckmäßig bei erhöhter Temperatur (bis etwa zu 35°). Spaltung kann man auch durch das Durchleiten von CO_2 oder durch Zusatz von Fettsäuren erzielen. Das bei der Spaltung gewonnene 7 bis 8%ige Glycerin muß von seinen Verunreinigungen, hauptsächlich Eiweißstoffen, durch Kalk, A., Knochenkohle usw., befreit werden. Die erhaltenen Fettsäuren haben die Fähigkeit, sich rasch zu bleichen. —

---

[1]) Vgl. Green-Windisch, „Die Enzyme", S. 201. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz.-Ind. **11**, 91—92, 118—120, 139—142, 167—170, 193—195, 224—226, 244—247.

Den Saft der Pankreasdrüse zu Spaltungszwecken zu verwenden, wird technisch kaum durchführbar und rentabel sein. *Rh.*

Maurice Nicloux. Über das Verseifungsvermögen der Ricinussamen[1]). — Die verseifende Wirkung wurde bisher der Ggw. eines Fermentes zugeschrieben, nach Vf.[2]) kommt sie aber ausschließlich dem Cytoplasma des *Ricinussamens* zu. Dasselbe macht getrocknet etwa 2 bis 3 Proz. des gewöhnlichen Ricinussamens (ganzer Samen) aus. Trockenes Cytoplasma, in der 50 fachen Menge Cottonöl suspendiert, verseift bei 20° bei Ggw. von 20 Tln. 6 $^0/_{00}$ iger Essigsäure 80 Proz. des Öles in 30 Minuten. Bei Verwendung von 500 Tln. Cottonöl wurde dasselbe Resultat in 15 Stunden erzielt. *Rh.*

Maurice Nicloux. Studium der lipolytischen Wirkung des Cytoplasmas des Ricinussamens[3]). — Vf. zeigt, daß hinsichtlich der Wirkung der Temperatur, der Konstanz der Wirkung des Cytoplasmas, des Verhaltens der Rk.-Prodd., der Proportionalität, der Menge des Cytoplasmas und der Menge des verseiften Öles, sowie hinsichtlich der Verseifungsgeschwindigkeit das Cytoplasma[4]) sich vollständig analog wie die Diastasen (Invertin, Emulsin, Amylase, Trypsin, Maltase) verhält. *Rh.*

Ed. Urbain und L. Saugon. Über die hydrolysierenden Eigenschaften des Ricinussamens[5]). — Die hydrolysierende Wirkung des *Ricinussamens* erstreckt sich nicht nur auf die Fettspaltung. Vielmehr vermag der Samen im Ruhezustande sowohl Stärke zu verzuckern als auch Saccharose zu invertieren, und zwar kommen diese Wirkungen dem Cytoplasma zu. Der Samen bzw. sein Cytoplasma kann sogar gleichzeitig auf Stärke, Öl und Zucker hydrolysierend wirken. *Rh.*

E. Urbain, L. Saugon und A. Feige. Über die Verseifung des Kopraöles durch das Cytoplasma[6]). — Zu den Verseifungsversuchen mit verschiedenen Kopraölen diente ein nach Nicloux bereitetes Cytoplasma, das etwa der in 3,3 g Ricinussamen enthaltenen aktiven Masse entsprach. Die Anfangsacidität des Öles beeinträchtigte die Wirkung des Cytoplasmas, doch hatte eine Acidität von 9,95 denselben ungünstigen Einfluß wie eine solche von 13 Proz. Das mittlere Mol.-Gew. wurde für die freien Säuren zwischen 140 bis 263 und für die Gesamtfettsäuren des Kopraöles zwischen 215 bis 225 ermittelt, so daß die Bestimmung des mittleren Mol.-Gew. der freien Säuren als Maßstab für die Beschaffenheit eines Öles dienen kann. Je niedriger dasselbe ist, um so mehr wird die Wirkung des Cytoplasmas auch bei einem und demselben Aciditätsgrad verlangsamt. Entgegen der Annahme von Connstein, Hoyer und Wartenberg[7]) wirkt das Cytoplasma auf die verschiedenen Glyceride ganz gleichmäßig. Die von Connstein und Mitarbeitern am Tributyrin gemachte Beobachtung ist derart zu deuten, daß die freiwerdende Buttersäure störend wirkt. 5 Proz. derselben verlangsamen, 10 Proz. heben völlig die Wirksamkeit des Cytoplasmas auf. Hierauf wird man eine Methode zum Nachweis von *Margarine* in Butter gründen können, indem durch Margarinezusatz

[1]) Compt. rend. **138**, 1175—1177. — [2]) Daselbst, S. 1112. — [3]) Daselbst, S. 1288—1290. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Compt. rend. **138**, 1291—1292. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1194—1198. — [7]) Ber. **35**, 3988 (1902).

der Punkt der störenden Wirkung der Buttersäure auf die Verseifung verzögert wird. *Rh.*

Maurice Nicloux. Die lipolytische Eigenschaft des Cytoplasmas der Ricinussamen ist nicht einem löslichen Ferment zuzuschreiben [1]). — Das lipolytische Agens des Cytoplasmas [2]) — letzteres ist wahrscheinlich nur der Träger desselben — ist kein in W. l. Enzym und unterscheidet sich dadurch von den bisher bekannten Lipasen. Wenn das trockene Cytoplasma, ohne durch Öl geschützt zu sein, mit W. behandelt wird, hört sofort sein Hydrolysierungsvermögen auf (Unterschied gegen andere Diastasen). Auch schwach mit Essigsäure (6 Prom.) angesäuertes W. ergab dasselbe Resultat. Während der Verseifung selbst entsteht ebenfalls kein wasserl. Ferment, noch ein in Öl oder Fettsäuren l. aktives Prinzip. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß entgegen Buchner Löslichkeit in W. nicht als spezifisch für chemische Cellularagenzien gelten kann. *Rh.*

Maurice Nicloux. Mechanismus der Wirkung des Cytoplasmas (lipaséidine) im keimenden Samen. Synthetische Verwirklichung dieses Mechanismus in vitro [3]). — Das Sauerwerden ölhaltiger Samen bei der Keimung rührt von freien Fettsäuren her, welche durch Zers. des Fettes entstehen. Diese Zers. wird durch das in der Zelle vorhandene W. und CO_2 unter Mitwirkung des Cytoplasmas (Lipaseïdin genannt) herbeigeführt. Versuche in vitro haben dies bestätigt. *Ld.*

Edouard Urbain. Über den Ursprung der Kohlensäure im keimenden Samen [4]). — Versuche im Anschluß an die Untersuchungen von Connstein, Hoyer und Wartenberg, sowie von Nicloux [5]) über Verseifung von Öl im keimenden Ricinussamen infolge der Ggw. von Kohlensäure ergaben, daß der Ursprung dieser Säure in einem anaëroben Vorgang während der Ruheperiode zu suchen ist. Die Verseifung von z. B. 100 g entschälten Ricinussamen, die mit 100 g 1 %iger Chloralhydratlösg. verrieben wurden, ging auch im Vakuum vor sich und ergab das Vorhandensein von Kohlensäure. Dieselbe entsteht durch eine tiefgehende Hydrolyse der Albuminoidsubstanzen und man muß daher annehmen, daß die proteolytische Spaltung die erste Phase des Keimprozesses bildet und der lipolytischen Wirkung vorausgeht. *Rh.*

Ed. Urbain, L. Perruchon und J. Lancon. Über den Einfluß der Spaltungsprodukte der Albuminoidsubstanzen auf die Verseifung der Öle durch das Cytoplasma [6]). — Wie Urbain [7]) gezeigt, hat die Verseifung des im Ricinussamen enthaltenen Öles beim Anreiben mit 1 %iger Chloralhydratlsg. als Ausgangspunkt die Bildung von CO_2 auf Kosten der Eiweißsubstanz. Vff. haben bei einer Wiederholung dieser Versuche in dem mit Chloralhydrat angerührten Brei der Ricinussamen vor und nach der Verseifung den Gesamtstickstoff und den nach der Methode von Weiß [8]) fällbaren Stickstoff bestimmt. Parallel mit diesem letzteren nahm die Menge des verseiften Fettes zu. Als Spaltungsprodd. der Albuminoidsubstanzen ließen sich Leucin und Asparagin

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1352—1354. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Compt. rend. **139**, 143—145. — [4]) Daselbst, S. 606—608. — [5]) Vgl. vorstehende Referate. — [6]) Compt. rend. **139**, 641—643. — [7]) Vgl. vorstehendes Referat. — [8]) Zeitschr. physiol. Chem. **31**, 78 (1901).

nachweisen. Dieselben zeigten, ebenso wie Glycocoll, auf die Verseifung von Cottonöl durch das Cytoplasma an sich nur einen geringen Einfluß, begünstigten aber in hohem Grade die Verseifung bei gleichzeitiger Ggw. von Essigsäure oder Kohlensäure. *Rh.*

L. Balbiano. Über die Theorie des Verseifungsprozesses. [Zweite Mitteilung][1]). — Replik auf Lewkowitschs[2]) Erwiderung auf Balbianos erste Mitteilung[3]). Vf. wiederholt, daß er Lewkowitschs Theorie der stufenweisen Verseifung der Glyceride für irrig halte; die von Lewkowitsch erhaltenen Zahlen ließen sich auch ohne seine Theorie erklären. Vf. hat jetzt den entgegengesetzten Weg, die Veresterung des Glycerins durch überschüssiges Benzoylchlorid in Ggw. von Natronlauge (Methode von Baumann) eingeschlagen. Baumann[4]) gibt zwar an, hierbei nur Dibenzoin erhalten zu haben, Diez[5]) ein Gemenge von Di- und Tribenzoin. Vf. erhielt, obgleich er auf 1 Mol. Benzoylchlorid mehr als 1 Mol. Glycerin anwendete (11,7 statt 9,2 g), sogleich einen kristallisierten Niederschlag von *Tribenzoin* vom Smp. 71,5°. Die Esterifizierung findet also nicht stufenweise statt, sondern erstreckt sich sofort auf sämtliche Hydroxyde des Glycerins. *S.*

J. Lewkowitsch. Zur Theorie des Verseifungsprozesses[6]). — Duplik auf vorstehende Mitteilung Balbianos. Neue Tatsachen werden nicht mitgeteilt. *S.*

L. Balbiano. Über die Theorie des Verseifungsprozesses[7]). — Die von Lewkowitsch[8]) gefundene erhöhte Acetylzahl im Rückstand der partiellen Verseifung von Tribenzoin ist nach Vf. durch die Bildung von Glyceriden von Oxysäuren, nicht aber durch die Bildung von Di- und Monoglyceriden zu erklären. *Rh.*

R. Fanto. Zur Theorie des Verseifungsprozesses[9]). — Unter den für stufenweise Verseifung günstigsten Bedingungen (Verwendung unzureichender Kalimengen und rechtzeitige Unterbrechung des Prozesses) hat Vf. Versuche mit Olivenöl, selbst ausgeschmolzenem Talg, reinem Tristearin und Trioleïn angestellt. Dieselben ergaben bezüglich der Verseifung von Fett mit Kalilauge in inhomogener Lsg.: 1. Das Vorhandensein von Di- und Monoacylhydrinen in partiell verseiften Fetten ist nicht nachzuweisen, und 2. die Verseifung von Fetten durch Kalilauge in inhomogener Lsg. verläuft praktisch quadrimolekular, d. h. gemäß der älteren, ziemlich allgemeinen Anschauung, daß auf 1 Mol. Triglycerid gleichzeitig 3 Moll. KOH einwirken. *Rh.*

Franz Goldschmidt. Zur Theorie der Verseifung[10]). — H. Euler[11]) hat aus der Tatsache, daß die *Hydrolyse der Ester*, umgekehrt wie die der Salze, mit der Dissoziationskonstante der Säure *ansteigt*, geschlossen, daß die Ester nicht in Säureanionen und Alkylkationen ionisiert werden, sondern in positive Acylionen (RCO) und negative

---

[1]) Ber. 37, 155—157; Gazz. chim. ital. 34, I, 286—289. — [2]) Ber. 36, 3766; JB. f. 1903, S. 889. — [3]) Ber. 36, 1571; JB. f. 1903, S. 889. — [4]) Ber. 19, 3218; JB. f. 1886, S. 1427. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 11, 472; JB. f. 1887, S. 2444. — [6]) Ber. 37, 884. — [7]) Gazz. chim. ital. 34, II, 55—56. — [8]) Vgl. vorstehendes Referat. — [9]) Wien. Akad. Ber. 113, 525—534; Monatsh. Chem. 25, 919—928. — [10]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 221—222. — [11]) Daselbst, S. 189; Zeitschr. physik. Chem. 36, 405—412.

Alkoxylionen. Unabhängig von Euler ist Vf. zu demselben Schluß von der Verseifung der Fette mit alkoh. Lauge aus gelangt. Nach H. Bull[1]) scheidet sich bei der Einw. von Natriumäthylat in absoluter alkoh. Lsg. auf ein Fett momentan, also durch Ionenrk., Natriumglycerat kristallinisch aus, während Äthylester in Lsg. bleibt, der erst bei Zusatz von W. langsam in fettsaures Salz und A. übergeht [$C_3H_5O_3F_3 + NaOC_2H_5 + 2HOC_2H_5 = C_3H_5(OH)_2ONa + 3FOC_2H_5$, worin F ein Fettsäureradikal bedeutet]. Wäre das Glycerid nach $CH_2-CH-CH_2^{\cdot\cdot\cdot}\,3\,(OF)'$ dissoziiert, so hätte mit den Ionen $Na^{\cdot}$ und OC_2H_5' fettsaures Na und Äthylglyoxyläther entstehen sollen. Auch Henriques[2]) hat festgestellt, daß bei Verseifung von Fetten mit nicht überschüssiger alkoh. Kalilauge zunächst fast momentan Bildung von Glycerin und Äthylester stattfindet, letzterer erst bei längerem Kochen oder 24 stündigem Stehen sich mit dem Alkali unter Bildung von Seife umsetzt. Zur Erklärung der letzteren Rk. nimmt Vf. an, daß die dissoziierte Acylbase $RCO^{\cdot}.OH'$ eine intramolekulare Umlagerung in $RCOO'.H^{\cdot}$ erleidet und findet eine Erklärung für die basische Funktion des Acyls $RCO^{\cdot}$ in der Annahme, daß der Sauerstoff darin 4 wertig sei: $R-C\equiv O^{\cdot}-$, während der Fettsäurerest die Konstitution $\left(R-C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\right)'$ besitzt. Ursache dieser Umlagerung ist das alkalische Medium. Mit ihrem Fortschreiten schreite dann auch die Ionenrk. (Bildung von Seife und A.) vor. Die Annahme des Kations $R-C\equiv O^{\cdot}$ leistet auch gute Dienste zur Erklärung der Säurechloride, die als Salze erscheinen, der Amide und Anhydride; so ist z. B. Essigsäureanhydrid im Acetylacetat, in dem das Acetyl die Rolle des Kations spielt: $CH_3-C\equiv O-O-CO-CH_3$. *S.*

Walther Löb. Bemerkung über Ionenreaktionen in der organischen Chemie[3]). — Der Vf. weist darauf hin, daß auch er[4]) schon den vorstehend besprochenen ähnliche Ansichten ausgesprochen habe. Insbesondere wurde zur Deutung der *Esterbildung* eine zweifache Dissoziation der Säure angenommen und zwar nebeneinander eine Wasserstoff- und eine Hydroxyldissoziation, derart, daß eine Säure als ein amphoterer Elektrolyt erscheint: $RCOOH \longrightarrow RCOO' + H^{\cdot}$ und $RCO^{\cdot} + OH'$. Auch die Auffassung der Säurechloride, -amide usw. als salzartiger Verbindungen ist schon dargelegt. *S.*

P. H. Conradson. Apparat und Methode zur Verseifung konsistenter Fette[5]). — Das Wesentliche des durch Zeichnung erläuterten App. ist ein Kolben aus reinem Ag. Die eingehend beschriebene Verseifungsmethode bietet nichts Neues. *Fa.*

Vereinigte Chemische Werke, Aktiengesellschaft in Charlottenburg. Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole. [D. R.-P. Nr. 147 757][6]). — Statt freier Säuren des Patentes Nr. 145 413[7]) werden der Fettemulsion saure Salze zugesetzt. *Oett.*

Moritz Kitt. Über alkoholische Kalilauge für die Fettanalyse[8]). — Zur Darst. einer möglichst farblosen alkoh. KOH empfiehlt Waller

---

[1]) Chemikerzeit. 24, 814. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 11, 338, 697; JB. f. 1898, S. 1131 f. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 367—368. — [4]) Daselbst 3, 42; JB. f. 1896, S. 118. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 672—675. — [6]) Patentbl. 25, 183. — [7]) Vgl. JB. f. 1903, S. 806. — [8]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11, 173.

rektifizierten A. mit $KMnO_4$ bis zur deutlichen Rotfärbung zu versetzen und dann aus dem Wasserbade zu destillieren. Nach Vf. wird aber die Gelbfärbung des A. durch KOH durch Einw. des letzteren auf den im A. enthaltenen Aldehyd bewirkt, dessen Menge durch $KMnO_4$ nur vermehrt wird. Der ohne $KMnO_4$-Zusatz destillierte A. ergibt, wenn man die ersten Anteile entfernt, eine farblose, gut haltbare, alkoh. Kalilauge. *Rh.*

James Ballantyne Hannay. Notiz über die höheren Glyceride [1]). — Höhere *Glyceride*, wie reines Stearin, Olivenöl, Leinöl, Ricinusöl, Cottonöl, Rapsöl und Erdnußöl, liefern bei direktem Erhitzen mit überschüssiger, fein verteilter Bleiglätte auf 170 bis 180° und Aufnehmen des Reaktionsprod. mit Chlf., P.Ä. oder CCl_4 wachsähnliche Verbb., die bei 120° erweichen, bei 150 bis 160° viscos, bei 190° klar erscheinen und bei etwa 280° sich zers. Die Oleïnderivate entsprechen dabei der Zus. $C_3H_5O_3 : Pb_3(C_{18}H_{33}O_2)_3$ und stellen anscheinend die erste Stufe bei der Verseifung mit Bleioxyd dar. In äth. Lsg. wird das Ölsäurederivat durch kaltes W. wie folgt zerlegt: $2(C_{57}H_{104}O_6 . 3 PbO) + 3 H_2O = 2(C_3H_8O_3) + 3(C_{18}H_{33}O_2)_2 Pb PbO$, unter Bildung eines basischen Bleioleats. In dieser Weise verlaufen auch die Rkk. bei der seit geraumer Zeit geübten Darst. von Bleiseifen unter Gewinnung von Glycerin durch Kochen der Öle mit W. und Bleiglätte. Bleiglyceryloleat, -stearat, -linoleat und -ricinoleat geben mit Bleiacetat Doppelverbb. — Gegen Chlorschwefel, S_2Cl_2, verhalten sich die Bleiglyceryloleate wie bei Addition von Brom, Jod oder Sauerstoff, indem z. B. die Verbb. $C_3H_5O_3 : Pb_3 : (C_{18}H_{33}O_2S_2Cl_2)_3$ (Oleat) und $C_3H_5O_3 : Pb_3 : (C_{18}H_{31}O_2\ 2\,S_2Cl_2)_3$ (Linoleat) entstehen, d. h. S_2Cl_2 sättigt die freien Bindungen, verhält sich dabei als 2 wertiges Radikal. Bei seinen über 9 Jahre ausgedehnten Verss. fand Vf. in Lein- und Mohnölen niemals die von Hazura in den Ölen angenommene Linolen- und Isolinolensäure mit angeblich 6 freien Bindungen, wie auch schon Reformatzky die Existenz dieser Säuren angezweifelt hat. Die Hazurasche Trennungsmethode mit Alkalipermanganat gibt auch bei gewöhnlicher Temperatur tiefere Oxydationsprodd., wie Azelaïn- und Ameisensäure. Man muß daher annehmen, daß in natürlichen Pflanzenölen die höchst ungesättigten Säuren die mit 4 freien Bindungen der Linolsäurereihe mit einem Additionsvermögen von J_4 sind. Linolen und Isolinolensäure sind, wenn sie in den Ölen auftreten, sekundär aus den Linolsäuren durch Einführung von Hydroxyl in die Methankette entstanden. *Rh.*

K. Farnsteiner. Über die Lithiummethode zur Trennung der gesättigten Säuren der Fette [2]). — Die von Partheil und Ferié [3]) angegebene Lithiummethode zur Trennung der gesättigten Säuren der Fette ist nach Vf. grundsätzlich unrichtig. Auch die von Partheil und Ferié gemachten Angaben über den Gehalt von Butterfett, Margarine und Schweinefett an Palmitin-, Stearin-, Myristin- und Laurinsäure sind ebenfalls ganz hinfällig. Eine Erklärung für die gute Übereinstimmung der Mol.-Geww. der abgeschiedenen Säuren mit denjenigen der reinen Substanzen ist schwer zu geben. *Rh.*

---

[1]) Chem. News 89, 175—176; 90, 223—225, 235—237. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 129—136. — [3]) JB. f. 1903, S. 890.

W. Fahrion. Beiträge zur Fettanalyse: Über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren [1]). — Die Methode von Partheil und Ferié [2]) ist nach Vf. durchaus unbrauchbar. Die ungesättigten Lithiumsalze sind zwar an sich in 50%igem A. völlig l., durch die Ggw. gesättigter Lithiumsalze, zu denen auch das Lithiumacetat gehört, werden sie aber darin teilweise unl. Die gesättigten Lithiumsalze sind schon an sich in 50%igem A. keineswegs unl., und diese Unlöslichkeit wird durch die Ggw. ungesättigter Lithiumsalze noch vermindert. Bei der Fällung von Fettsäuregemischen treten daher Gleichgewichtszustände ein, bei welchen die relativen Mengen und die Mol.-Geww. der einzelnen Fettsäuren, der Überschuß des Fällungsmittels, die Konz. der Lsg. und auch die Temperatur von Einfluß sind. Auch die Ansicht, durch Behandlung der Baryumsalze mit wasserhaltigem Ä. eine scharfe Trennung der ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{34}O_2$ von den ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$ zu bewirken, ist irrig, wenn auch diese Untersuchungsweise zur Identifizierung von Fetten und Ölen mit Vorteil wird herangezogen werden können. Bezüglich der Löslichkeit der gesättigten und ungesättigten Bleisalze in Ä. sind ähnliche Verhältnisse wie bei den Lithiumsalzen anzunehmen. Gesättigte wie ungesättigte Bleisalze sind in wasserfreiem Ä. leichter l. als in wasserhaltigem Ä. Die Methoden von Varrentrapp und Farnsteiner sind daher trotz ihrer Mängel noch von Wert zur Bestimmung der höheren ungesättigten Fettsäuren. *Rh.*

R. Fanto. Glycerinbestimmung in Fetten [3]). — Das von Vf. und Zeisel [4]) angegebene Jodidverfahren läßt sich auch bei Fetten anwenden, doch müssen dieselben vorher verseift werden. Etwa 10 g Fett werden mit 80 bis 100 ccm $^1/_2$n-alkoh. KOH verseift, mit etwa 100 ccm W. versetzt, die Fettsäuren durch konz. Essigsäure abgeschieden und der A. zum größten Teil auf dem Wasserbade weggekocht, wobei die Fl. nicht unter 50 ccm eingeengt werden soll. Nach Erstarren der Fettsäure, ev. unter Zusatz von etwas Hartparaffin, in einem Kühltopf filtriert man die wäss. Fl. in einen Kolben mit einer Marke zwischen 60 bis 70 ccm, wiederholt das Auskochen der Fettsäuren mit je 15 bis 20 ccm W. noch etwa 5 mal und kocht dann die gesammelten wäss. Fll. (etwa 250 ccm) auf 60 bis 70 ccm ein. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm werden 5 ccm der Lsg. dem Jodidverfahren unterworfen. Man kann in derselben Probe Säure- und Verseifungszahl neben dem Glyceringehalt bestimmen. Bei Versuchen, das Glycerin in Butter, Schweinefett, Rindstalg, Oliven- und Leinöl direkt zu bestimmen, wurden zu niedrige Zahlen erhalten. *Rh.*

J. Huwart. Studie über das Unverseifbare in Ölen und Fetten [5]). — Zur Bestimmung des Unverseifbaren werden 5 g Öl mit 10 ccm einer alkoh. 20%igen KOH-Lsg. $^1/_2$ Std. am Rückflußkühler erwärmt, zum Teil mit n-HCl neutralisiert; die warme flüssige Seife wird mit 35 ccm w. W. in eine Schale gespült, mit 15 ccm reinem Glycerin, D. 1,26, durch-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1482—1488. — [2]) Arch. Pharm. 241, 545; JB. f. 1903, S. 890. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 420—421. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 549; JB. f. 1903, S. 764, 766. — [5]) Les Corps gras industriels 30, 194—195, 210—211, 228—229, 242—243, 258—259, 274—275, 290—291, 306—307, 322—323; Ref. Chem. Centr. 75, II, 158—159.

gemischt und nach dem Abkühlen mit 50 ccm Ä. durchgeschüttelt. Die Ätherlsg. und Ätherwaschwässer werden zu einigen Cubikcentimetern eingedampft, nochmals mit etwas alkoh. 3 $^0/_0$iger KOH versetzt, der Ä. nach Zusatz von fein gestoßenem Glas abdest., der Rückstand 2 bis $2^1/_2$ Stdn. bei 95 bis 100° getrocknet, mit 40 bis 50 ccm wasserfreiem Ä. oder P. Ä. aufgenommen, nach 12 Stdn. filtriert, das Lösungsmittel langsam verdunstet und der Rückstand $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stdn. bei 100° getrocknet. Nach diesem Verfahren erhielt Vf. weit genauere Zahlen als nach den bisher bekannten Methoden; Olivenöl ergab 0,7 bis 0,8, reine Butter 0,33 bis 0,44 und Margarine 0,65 Proz. Unverseifbares. Dasselbe besteht zu etwa 75 bis 85 Proz. aus Cholesterin. Auf das Unverseifbare bzw. das Cholesterin sind nach Vf. gewisse Farbenrkk. der Öle zurückzuführen. *Rh.*

A. P. Bryant. Die rasche Bestimmung von Fett mittels Tetrachlorkohlenstoffs [1]). — Zur Fettextraktion empfiehlt Vf. Tetrachlorkohlenstoff, da damit die Extraktion zumeist in 2 Stdn. beendet ist, und da ferner CCl_4 gegenüber anderen Lösungsmitteln die Vorteile der Unentflammbarkeit, Gefahrlosigkeit und auch Billigkeit bietet. Zu den Bestimmungen selbst benutzte Vf. einen Knorrschen App. mit Fettflaschen von 2,5 Zoll Durchmesser und ebensolcher Höhe, 3 g Substanz (bei sehr fettreichen 1 bis 2 g) und 30 ccm CCl_4. Die Flaschen werden im Dampfbade zum Kochen des Lösungsmittels erhitzt und sind noch mit einem aus 2 Tln. bestehenden Konus aus Kupferblech umgeben, wodurch eine Kondensation in den unteren Teilen des App. vermieden wird. Man trocknet die extrahierten Proben im Vakuum oder in heißer Luft 2 Stdn. bei 100° und ganz kurze Zeit bei 120°, um die letzten Spuren von CCl_4 zu vertreiben. *Rh.*

Leone Levi Bianchini. Der Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für die technische Extraktion von Fettsubstanzen [2]). — Tetrachlorkohlenstoff ist auch für den technischen Betrieb im großen das geeignetste Extraktionsmittel und verdient trotz seines noch hohen Preises den Vorzug, da er unentflammbar, geruchlos ist und geringe Verluste beim Gebrauch verursacht. Ganz reines Tetrachlormethan ist auch zur Extraktion von äth. Ölen verwendbar. Die anästhetisierende Wirkung der Dämpfe von Tetrachlorkohlenstoff ist nur gering. *Rh.*

Schweinefett, Wollfett, Lebertran. — Elton Fulmer. Über die Reaktion des Fettes von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Schweinen mit dem Halphenschen Reagens [3]). — Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die *Halphensche Rk.* [4]) berichtet Vf. über Tierversuche, betreffend die Rk. von Fett bei Fütterung mit Baumwollsamenmehl gegen Halphens Reagens. Alle Fettproben derartiger Tiere gaben mehr oder weniger deutlich die Halphensche Rk., deren Intensität, in Proz. Baumwollsamenöl ausgedrückt, von 0,4 bis 15 Proz. schwankte. Die stärkste Färbung gibt im allgemeinen das Schmalz aus dem Nierenfett, die geringste das aus dem Eingeweidefett. Das farbgebende Prinzip des Baumwollsamenmehls geht in alle Teile des Tieres, wenn auch in ver-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 568—573. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 171—184. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 837—851. — [4]) Daselbst 24, 1148 (1902).

schiedenem Grade, über. Die einmal im Fett der Tiere abgelagerte farbgebende Substanz hält sich außerordentlich lange, so daß z. B. Schmalz von einem Tiere, das 5 Monate nach Schluß der Fütterung mit Baumwollsamenmehl geschlachtet wurde, noch eine Färbung gab, die 3 Proz. Cottonöl entsprach. Wahrscheinlich werden die farbgebenden Substanzen durch Stoffwechselprozesse aus dem Cottonöl abgeschieden, die Wirkungen des Stoffwechsels sind aber so tiefgehende, daß die Endprodd. in das Fett übergehen, ohne es in irgend einer beträchtlichen Weise zu verändern. *Rh.*

W. D. Richardson. Das Vorkommen von Flomenschmalz mit hoher Jodzahl[1]). — Gegenüber den vom amerikanischen Landwirtschaftsminister aufgestellten Normen erhebt Vf. Bedenken, so hinsichtlich der Jodzahl. Im allgemeinen wird ja bei amerikanischem Marktschmalz die Jodzahl unter der festgesetzten Grenze 60 liegen. So fand Vf. bei mehreren Proben Schmalz, das 20- bis 30000 Schweinen vom Chicagoer Markt entstammte, im Mittel die Jodzahl 54,2 (Minimum 51,5, Maximum 56). Aber notorisch reines Schmalz kann auch Jodzahlen 80 bis 85 zeigen, indem nämlich das Fett von im Südwesten der Vereinigten Staaten von Amerika in den Wäldern in fast völliger Freiheit lebenden Schweinen derartig hohe Jodzahlen aufweist, wie ja auch das Fett von Wildschweinen nach Amthor und Zink eine Jodzahl von 76,6 besitzt. Man wird daher ein Schweinefett mit einer Jodzahl von 80 deshalb noch nicht als verfälscht bezeichnen dürfen, wenn auch meist derartige ölsäurereiche Schmalze kaum gegenwärtig auf den Markt gelangen. *Rh.*

F. Morrschöck. Über den Nachweis von Kokosfett in Schweinefett[2]). — Das Verfahren von Mecke[3]) zum Nachweis von *Kokosfett* in *Schweinefett* verdient große Beachtung. Denn nach Untersuchungen des Vfs. ist reines Schweineschmalz nur wl. in A. Dieser lösliche Teil besitzt im Gegensatz zum ursprünglichen Schweinefett eine bedeutend höhere Jodzahl, eine auffallende +-Refraktion und annähernd gleiche Verseifungszahl, also ungefähr die Zus. des Lardöls. Bei einem geringen Zusatz von Kokosfett zeigt das vom A. aufgenommene Fett im Gegensatz zur ursprünglichen Mischung höhere Verseifungszahl, dagegen niedrigere Jodzahl und —-Refraktion. *Rh.*

G. Baldracco. Notiz über die Analyse von Dégras[4]). — Zur Bestimmung des Unverseifbaren im *Dégras* empfiehlt Vf., die *trockene* Seife zu extrahieren, da nach der anderen Methode — Extraktion der Seifen*lsg.* — Verluste kaum zu vermeiden sind. 15 bis 20 g Dégras werden durch 2- bis $2^1/_2$ stündiges Kochen mit 5 g KOH, etwas W. und 50 ccm A. am Rückflußkühler verseift, vom überschüssigen A. befreit, nach Zusatz von 8 g Natriumbicarbonat und 50 bis 60 g ausgeglühtem Quarzsand bei 110° getrocknet, im Soxhletapp. mit P. Ä., Sdp. unter 75°, extrahiert, das Extrakt mehrmals mit w. destilliertem W. gewaschen und der P. Ä.-Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. *Rh.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 372—374. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 586—587. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 10, 8. — [4]) Kollegium 1904, S. 333—335; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1669.

J. Marcusson. Untersuchung von Wollfettoleïnen. II. Mitteilung[1]). — Die unverseifbaren Anteile der *Wollfettoleïne* bestehen aus Kohlenwasserstoffen oder anderen Derivaten höherer Alkohole mit starken Farbenrkk. In den in Acetanhydrid unl. Bestandteilen der Wollfettoleïne liegen anscheinend cholesterilenartige Verbb. vor mit Jodzahl 72,2. — Größere Mengen Mineralöle sind in einem Wollfettoleïn durch Erniedrigung der Jodzahl und des Drehungsvermögens der mit Acetanhydrid ausgekochten, unverseifbaren Bestandteile nachzuweisen. Liegt die Jodzahl erheblich unter 60 und das Drehungsvermögen unter + 18°, so ist die Ggw. von Mineralöl anzunehmen. Harzöl ist in den anhydridunl. Anteilen des Wollfettoleïns zu erkennen: a) an seinem Geruch, b) an der Erhöhung der D. und der Löslichkeit in A. und c) durch Bestimmung des Brechungsexponenten der im gleichen Vol. 96 %igem A. gelösten Teile. Der Brechungsexponent geht bei Ggw. größerer Mengen Harzöl über 1,53 hinaus. *Rh.*

P. N. Raikow. Analyse eines Bärenfettes[2]). — Das Fett eines Bären, der sich viel von Haselnüssen genährt hatte, war frisch ähnlich frischem Schweinefett, von grobkörniger Struktur und rein weiß. Das Bauchfett ist klarer und weicher als das Nierenfett. Umgeschmolzen hielt sich das Fett in verschlossenen Flaschen 1 Jahr lang unverändert. Die Konstanten des bei 160° geschmolzenen, w. filtrierten Fettes, Erstarrungspunkt unter 0°, unl. in A., sind folgende:

	$D.^{15}$	Smp. der unl. Säuren nach Pohl	Säurezahl	Esterzahl	Jodzahl	Reichert-Meisslsche Zahl	Refraktometerzahl bei 25°	Refraktometerzahl bei 40°
Bauchfett	0,9209	32 —32¼°	2,2	192,6	98,5	1,66	61,2	53,0
Nierenfett	0,9211	30,5—31°	2,2	198,1—198,3	107,4—106,5	1,15	61,2	53,0

Auffallend ist, daß das Nierenfett eine bedeutend höhere Jodzahl hat als das Bauchfett, was der Regel von Hansen und Henriques widerspricht, nach der die Jodzahl des Fettes gegen das Innere des Körpers abnehmen soll. *Rh.*

V. Boegh und S. Thorsen. Die Unterscheidung verschiedener Transorten mittels der Löslichkeit ihrer Seifen[3]). — 10 g der betreffenden *Tranprobe* werden mit 50 ccm A. und 10 ccm NaOH (1 ccm derselben = 0,362 g NaOH) auf dem Wasserbade verseift, die Lsg. zur Trockne eingedampft und dann allmählich sd. dest. W. unter weiterem Erwärmen und häufigem Schütteln zugefügt. Wenn die Seife sich ganz zu einer klaren Fl. gelöst hat, notiert man das verbrauchte Quantum W. Bei mehr als 70 ccm kann man annehmen, daß der Tran mit Eishaitran gemischt war. *Rh.*

Wiebelitz. Über Lebertran[4]). — Vf. weist darauf hin, daß Geruch und Geschmack eines unverfälschten Tranes angenehm sein müssen.

---

[1]) Mitt. Techn. Vers.-Anst. **22**, 96—110. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 272—273. — [3]) Kollegium 1904, S. 73—78, 88; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1179. — [4]) Pharm. Zeitg. **49**, 513; vgl. JB. f. 1903, S. 897.

Ein mit minderwertigen Transorten verfälschtes Prod. hat in warmem Zustande einen unreinen bzw. widerlichen Geruch. Reine Trane sind im Aussehen ferner blank, verfälschte meist mehr oder weniger unklar. Außerdem macht Vf. noch auf einige Punkte aufmerksam, die bei der Bestimmung der Jodzahl zu beachten sind. *Tr.*

G. Giese. Praktische Erläuterungen zur Prüfung des Lebertrans [1]). — Da das Untersuchungsverfahren des Tranes nach dem D. A. B. nicht genügend präzisiert ist, so gibt Vf. für weniger geübte Analytiker eine genaue Beschreibung des Untersuchungsganges, die zur Vermeidung etwaiger Fehlerquellen dienen soll. *Tr.*

E. W. Mann. Lebertran und seine Verfälschungsmittel [2]). — Vf. hat die Konstanten von *Lebertran*, sowie von *Walfisch-*, *Haifisch-*, *Schellfisch-*, *Robben-*, *Menhadentranen* bestimmt und empfiehlt zum Nachweis von Verfälschungen, einen Tropfen eines kalten Gemisches von 2 Tln. HNO_3 + 1 Tl. H_2SO_4 zu 15 Tropfen des Öles zufließen zu lassen. Nur bei echtem Lebertran tritt anscheinend die charakteristische lebhaft lachsrosa Färbung auf. *Rh.*

J. F. Liverseege. Dorschlebertran und andere Fischöle [3]). — 9 Proben *Lebertran* zeigten $D.^{15,5}$ 0,926 bis 0,928, Hüblsche Jodzahl 154 bis 168, Verseifungszahl 185 bis 189, Valentaprobe 93 bis 96, Refraktometerzahlen im Zeißschen App. bei 25° 76,3 bis 80,0 und eine optische Drehung im 200 mm-Rohr von — 0,4 bis — 0,7°. Zum Vergleich gibt Vf. noch die Konstanten anderer *Fischöle*, von *Menhaden-*, *Haiöl*, *Robben-*, *Walfisch-*, *Schellfisch-*, *Brusmer-* und *Haifischlebertran* an. *Rh.*

L. Myddelton Nash. Notiz über die Prüfung von Walratöl [4]). — Wenn das Unverseifbare von Walratöl (etwa 40 Proz.) sich auch in absolutem A. völlig löst, so folgt daraus noch nicht die Abwesenheit von Mineralöl. Denn bei Ggw. des Unverseifbaren von Walratöl wird Mineralöl in absolutem A. l., so z. B. waren bei 21,1° C in 100 ccm absolutem A. 2 Vol. Mineralöl, D. 0,905, l., nach Zusatz von 4 Vol. Spermacetalkoholen (Unverseifbarem) 4 Vol. Mineralöl, nach Zusatz von 10 Vol. 8, nach Zusatz von 40 Vol. 100 und nach Zusatz von 100 Vol. jede beliebige Menge Mineralöl. *Rh.*

Milch, Butter, Käse. — S. Gogitidse. Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch [5]). — Bei Fütterung mit Leinöl ging die Jodzahl des *Milchfettes* verhältnismäßig schnell in die Höhe, hielt sich während der Fütterung auf einer gewissen Höhe, um nach Aussetzen des Leinöles langsam und stufenweise zu fallen. Wahrscheinlich sind die im Leinöl vorhandenen höheren ungesättigten Säuren die Ursache der erhöhten Jodzahl. Das auffallend langsame Heruntergehen der Jodzahl nach Aussetzen der Leinölfütterung ist so zu erklären, daß Bestandteile des Leinöles sich in den Fettdepots ablagern, dort lange zurückgehalten werden und von dort allmählich in die Milch übergehen. Zunächst allerdings tritt das Nahrungsfett wohl in das Milchfett über und lagert sich dann erst in den Fettdepots ab. *Rh.*

---

1) Pharm. Zeitg. 49, 542. — 2) Pharm. J. [4] 17, 840; Ref. Chem. Centr. 75, I, 307. — 3) Analyst 29, 210—215. — 4) Daselbst, S. 3—4. — 5) Zeitschr. f. Biol. 45, 353—371; Ref. Chem. Centr. 75, I, 682—683.

W. Caspari. Bemerkungen zu der Publikation von S. Gogitidse-Kiew: „Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch“ [1]). — Prioritätsreklamation gegenüber Gogitidse [2]). *Rh.*

O. Lemmermann und G. Linkh. Über den Einfluß der Futtermittel auf die Milchsekretion und die Zusammensetzung der Milch [3]). — Ein sicherer Beweis für eine erhebliche spez. Wirkung eines der sog. Kraftfuttermittel auf die *Milchsekretion* ist bisher nicht erbracht worden. Die Tiere reagieren je nach ihrer Individualität verschieden auf die Futterstoffe. Daher ist es auch nicht begründet, gewissen Kraftfuttermitteln, wie Palmkern-, Kokoskuchen, getrockneten Biertrebern, Gemischen von Kümmel, Fenchel, Anis und Wacholder, spez. Wirkungen zuzuschreiben und ihnen einen über ihren Nährwert hinausgehenden Geldwert zuzuerkennen. *Rh.*

Otto Lemmermann und F. Moszeik. Über den Einfluß der Futtermittel auf die Beschaffenheit des Milchfettes [4]). — Bei Fütterung mit Palmkern-, Erdnuß- und Sesamkuchen neben einem aus Heu, Grumt, Stroh und Futterrüben bestehenden Grundfutter beobachteten Vff., daß das Ölkuchenfett das ausgeschiedene *Milchfett* in ganz spez. Weise beeinflußt. Wahrscheinlich geht ein Teil des Nahrungsfettes unverändert in das Milchfett über. Sesamöl ließ sich in demselben mit der Baudouinschen Rk. nicht nachweisen. Die Jod- und Refraktometerzahlen entsprachen den betreffenden Konstanten des verfütterten Fettes, während die Reichert-Meisslschen Zahlen keine besondere Abhängigkeit von der Art der Verfütterung erkennen ließen. *Rh.*

L. van Itallie. Der Übergang von Heilmitteln in die Milch [5]). — Nach Eingabe von Jodkalium ließ sich Jod in der *Milch* einer jungen Kuh nachweisen. Andere Medikamente, wie Natriumsalicylat, Salol, Opium, Terpentinöl bzw. eingespritztes Morphin, Pilocarpin, Physostigmin, waren nicht in die Milch übergegangen. *Rh.*

F. Baumann in Flensburg. Verfahren zur Herstellung einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung aus Kuhmilch. [D. R.-P. Nr. 152983] [6]). — Die vom Rahm geschiedene Magermilch wird der Einw. eiweißlösender Fermente unterworfen, wobei die Peptonisierung ohne Fällung des Caseïns vor sich geht. *Sd.*

Ludwig Bernegau in Hannover. Verfahren zur Herstellung halt- und kochbarer Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb. [D. R.-P. Nr. 148096] [7]). — Einem Liter Magermilch werden entsprechend dem Salzgehalt bis zu 30 g Eigelb zugesetzt, worauf man die erhaltene Mischung pasteurisiert oder sterilisiert. *Oett.*

Georg Eichelbaum in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Genußmittels aus Milch. [D. R.-P. Nr. 148419] [8]). — Entfettete *Milch* wird peptonisiert, hierauf der in ihr enthaltene Milchzucker invertiert; man läßt durch Bierhefe vergären, erhitzt das so erhaltene Prod., filtriert und dampft ein. Man kann die Peptonisierung auch nach der Inversion vornehmen. *Oett.*

---

[1]) Zeitschr. f. Biol. 46, 277—279; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1664—1665. — [2]) Vgl. vorstehendes Ref. — [3]) Landw. Jahrb. 32, 559—625; Ref. Chem. Centr. 75, I, 310—311. — [4]) Landw. Jahrb. 32, 626—634; Ref. Chem. Centr. 75, I, 311. — [5]) Pharm. Weekblad 41, 506—511; Ref. Chem. Centr. 75, II, 666. — [6]) Patentbl. 25, 1176. — [7]) Daselbst, S. 220. — [8]) Daselbst, S. 270.

Ernst Ring in Düppel bei Zehlendorf-Berlin. Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Melassefuttermittels aus Magermilch. [D. R.-P. Nr. 146 798][1]). — Aus sterilisierter Magermilch werden durch Säuren die Eiweißstoffe ausgefällt, nach dem Entfernen der anhängenden Fl. zerkleinert und mit Melasse und event. mit Fett und anderen Futtermitteln innig vermischt. *Oett.*

W. Völtz. Serumhüllen der Milchkügelchen[2]). — Mit 0,1 Proz. Fluornatrium oder 0,08 Proz. Thymol usw. desinfizierte frische *Milch* wurde vorsichtig einer kalkfreien Wasserschicht von 50 cm Höhe unterschichtet. Die im Verlauf mehrerer Tage aufsteigenden Kügelchen wurden abgeschöpft, mit dem gleichen Vol. A. verd., filtriert, bei 50 bis 60° auf dem Filter getrocknet, mit Ä. vom Fett befreit und gewogen. 1 l Milch liefert etwa 0,53 bis 0,78 g Serumhüllentrockensubstanz. — Die Fettkügelchen der Milch besitzen Hüllen mit festen Substanzen, wahrscheinlich feste Membrane. Diese Hüllen enthalten N-freie und N-haltige organische Substanzen, sowie anorganische Verbindungen, besonders Kalk, ferner in geringeren Mengen Phosphorsäure, Magnesia und H_2SO_4. Das Verhältnis dieser Substanzen zueinander, wie die Stärke der Hüllen ist bei der Milch verschiedener Tiere derselben Art großen Schwankungen unterworfen. Auch die Hüllen selbst sind individuell verschieden und sehr labile, sich vielfach verändernde Gebilde. Für dieselben empfiehlt sich der von Ascherson gegebene Name Haptogenmembran. *Rh.*

S. H. Collins. Die Zusammensetzung der Milch in Nordengland[3]). Teil II[4]). — Die *Milch* in Nordengland ist nicht so fettreich wie im Süden Englands, sie muß daher auch nach anderen Normen als diese beurteilt werden. So ist noch Milch mit einem Fettgehalt unter 3 Proz. und einem Gehalt an festem Nichtfett unter $8^1/_2$ Proz. als rein zu betrachten. Als Präservativ für die Milchproben diente Vf. bei kalter Witterung ein Gemisch von Chlf. und Ä., D. 1,032 (1 ccm auf 100 ccm Milch) und bei heißem Wetter ein Gemisch von A., Chlf. und Formalin (mit etwa 1 Proz. reinem Formaldehyd), D. 1,032 (1 ccm auf 100 ccm Milch). *Rh.*

H. Droop Richmond. Die Zusammensetzung der Milch mit besonderen Bemerkungen über die Konstitution der Fettkügelchen[5]). — Die mittlere Zus. von 15313 Proben *Milch* aus dem Jahre 1903[6]) war wie folgt:

	D.	Trockensubstanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
Morgenmilch	1,0323	12,56	3,62	8,94
Abendmilch	1,0320	13,00	4,05	8,95
Durchschnitt	1,0322	12,78	3,83	8,95

Die fettärmste Milch fand sich im Juni, die fettreichste Oktober—Dezember. Die Behauptung Collins[7]), daß die Milch Nordenglands fett-

[1]) Patentbl. 25, 89. — [2]) Pflügers Arch. 102, 373—414; Ref. Chem. Centr. 75, II, 250. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 3—6. — [4]) Teil I, daselbst 21, 1512 (1902). — [5]) Analyst 29, 180—189. — [6]) Vgl. Analyst 28, 289; JB. f. 1903, S. 903. — [7]) Vgl. vorstehendes Referat.

ärmer als die im Süden sei, kann Vf. nicht als erwiesen betrachten, da z. B. bei Konservierung der Milch durch Ä.-Chlf., wie Collins es getan, nach Gerber zu hohe Zahlen, z. B. 4,05 statt 3,9, erhalten werden. — Die Theorie von Storch[1]), die von Beau[2]) vertreten worden, daß die Fettkörperchen der Milch von einer halbfesten Membran von Mucoidsubstanz umgeben sind, wird nach Vf. weder durch die Versuche von Storch selbst, noch durch die von Vf. bestätigt und ist daher fallen zu lassen. *Rh.*

Franz Schardinger. Einige Bemerkungen zu den mir im Laufe des Jahres 1903 bekannt gewordenen Veröffentlichungen, die sich mit meiner Arbeit über das Verhalten der Kuhmilch zu Methylenblau bzw. Formalin-Methylenblau befassen[3]). — Vf. betont die Originalität seiner Rk.[4]), die die Unterscheidung frischer (süßer) Milch von älterer (säuernder) und roher von gekochter Milch gestatte, und wendet sich gegen verschiedene Einwendungen gegen sein Verfahren. *Rh.*

Utz. Über Reaktionen des oxydierenden Enzyms der Kuh- und Frauenmilch[5]). — Die Guajakrk. ist in keiner Form brauchbar. Die Methylenblauformalinrk. von Schardinger[6]) ist ebenfalls unzuverlässig. Die Storchsche Rk. eignet sich in der von Storch selbst angegebenen Form sehr wohl zum Nachweis einer Erhitzung der Milch, dagegen hat die Rullmannsche Abänderung derselben keinen Wert. Die p-Phenylendiaminrk. gestattet, bis zu 5 Proz. roher Milch in gekochter zu erkennen. *Rh.*

Utz. Zum Nachweis von gekochter und ungekochter Milch mittels Methylenblau[7]). — Die von Schardinger angegebene Rk. zum Nachweis von gekochter und ungekochter *Milch* ist durchaus nicht zuverlässig. So ist der Einfluß des Säuerungsgrades der Milch auf die Rk. noch nicht aufgeklärt. Ferner gibt eine gekochte, mit etwas Kalkmilch versetzte Milch die gleiche Rk. wie eine nicht ganz frische Milch, der zur Herabsetzung ihrer Acidität und behufs Eintritts der Rk. etwas Kalkmilch zugefügt worden. — H_2S ist in frischer Milch bisher niemals nachgewiesen worden. *Rh.*

Utz. Über die Verwendung von Phenolphtalin zum Nachweis einer Erhitzung der Milch[8]). — Die alkalische Phenolphtalinlsg. reagiert mit Wasserstoffsuperoxyd erst beim Erwärmen auf 40 bis 50°, die eintretende Rotfärbung verschwindet beim Erkalten, um beim Erwärmen wieder hervorzutreten. Milch gibt beim Erhitzen mit dem Reagens ebenfalls eine Rötung, die sowohl bei roher, wie gekochter Milch eintritt, so daß eine Unterscheidung von Milch auf diese Weise nicht möglich ist. *Rh.*

E. I. van Itallie. Gekochte oder ungekochte Milch[9]). — Die Storchsche Probe ist nach Vf. durchaus verläßlich. Ungekochte Milch liefert hierbei mit p-Phenylendiamin und Wasserstoffsuperoxyd sofort

---

[1]) Analyst 22, 197; JB. f. 1897, S. 2768. — [2]) Revue générale du lait 1903, II, Nr. 15. — [3]) Chemikerzeit. 28, 704—706. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 1113 (1902). — [5]) Österr. Chemikerzeit. 7, 389—391; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1000. — [6]) Vgl. vorstehendes Referat. — [7]) Österr. Chemikerzeit. 7, 416—417; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1438. — [8]) Milchzeit. 32, 722; Ref. Chem. Centr. 75, I, 122. — [9]) Pharm. Weekblad 40, 1103—1104; Ref. Chem. Centr. 75, I, 403.

eine blaue Färbung. Mit Guajaktinktur läßt sich gekochte von ungekochter Milch nicht immer unterscheiden. Pasteurisierte Milch verhält sich gegen derartige Reagenzien, bei denen ein Ferment eine Rolle spielt, wie ungekochte Milch. *Rh.*

James Robinson Hatmaker in London. Verfahren zum Trocknen und Konservieren von Milch. [D. R.-P. Nr. 150473][1]). — Durch starkes Kochen mäßig eingedickte *Milch* wird in dünner, gleichmäßiger Schicht einer Temperatur von über 100° ausgesetzt, bis sie in einen festen, aber noch feuchten Zustand übergeführt ist. *Oett.*

E. Guarini. Keimfreie Milch durch Elektrizität[2]). — Da beim gewöhnlichen Abkochen der *Milch* das phosphorliefernde Lecithin so verändert wird, daß es besonders vom Kindesmagen nicht mehr aufgesaugt werden kann, empfiehlt Vf. das von ihm und Samarini ausgearbeitete elektrische Verfahren. Nach demselben passiert ein Induktionsstrom die Milch mit genügend hoher Spannung und Stromdichte, um ein Abtöten der Mikroben zu bewirken. Ein Koagulieren wird vermieden. Als Elektroden dienen platinierte Kohlen. *Rh.*

H. W. Conn. Das Verhältnis der Temperatur zu der konservierenden Fähigkeit der Milch[3]). — Die Temperatur hat großen Einfluß auf die Vermehrung von Bakterien, so vermehrten sie sich in 24 Stunden bei 10° um das 5fache, bei 21° bereits um das 750fache. Eine *Milch*, die bei 10° länger als 2 Wochen, bei 18° 48 Stunden gehalten werden konnte, gerann bei 35° bereits in 18 Stunden. Man muß daher auf die Temperatur großen Wert bei der Konservierung der Milch legen. Bei 10° oder niedrigerer Temperatur reichert sich die Milch nur an für sie indifferenten Bakterien an und kann süß bleiben, auch bei längerer Aufbewahrung. Vor allem muß man aber auf Sauberkeit bei der Milchgewinnung und -aufbewahrung achten. *Rh.*

A. Trillat. Einwirkung von Formaldehyd auf die Milch[4]). — Von Behring[5]) hat den Zusatz von Formaldehyd zur Milch auch bei der Säuglingsernährung empfohlen. Vf. tritt dem entgegen, da a) das Kaseïn der Milch durch Formaldehyd mehr oder weniger unassimilierbar gemacht wird und da man ferner den zugesetzten Formaldehyd in der Milch wiederfindet, solange diese sich nicht verändert hat. Formaldehyd wirkt aber, zumal in sehr verd. Lsgg., auf die Schleimhäute des Magens, so daß Formol, ebenso wie die anderen Antiseptca, besonders für die Ernährung von Säuglingen zu verbieten sind. *Rh.*

G. Marpmann. Zur Milchkonservierung und über Milchrahm mit Tuberkelbazillen[6]). — Formalin, Bichromat u. dgl. machen nach Vf. eine *Milch* zum Genuß unbrauchbar. Dagegen erhält ein Zusatz von 0,5 bis 1,0 pro Mille Hexamethylentetramin die Genußfähigkeit der Milch auf 24 Stdn., ohne daß dadurch eine sog. Dauermilch entsteht. Das Hexamethylentetramin ist auch als Fleischkonservierungsmittel verwendbar. — Tuberkelbazillen können in *Milchrahm* übergehen. *Rh.*

---

[1]) Patentbl. 25, 674. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 11, 125—127; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1063—1064. — [3]) Storrs Agric. Exper. Stat. 1903; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1165. — [4]) Compt. rend. 138, 720—722. — [5]) Therapie der Gegenwart 1904. — [6]) Milchzeit. 33, 7—8; Ref. Chem. Centr. 75, I, 687.

M. Lindet. Über die Wahl eines Konservierungsmittels für Milchproben zur Analyse[1]). — Empfehlenswert ist nach Vf. ein Zusatz von 60 Tropfen Formol oder 0,5 g Kaliumdichromat auf je 1 l Milch. Man prüft auf Formaldehyd mit Diaminophenol nach Marison und Magnet und auf Kaliumdichromat mit Silbernitrat, das noch 0,02 g Kaliumdichromat im Liter Milch durch die Färbung des gebildeten Silberchromats erkennen läßt. *Rh.*

Eury. Nachweis von Formaldehyd in Milch[2]). — Man gibt zu 5 ccm Milch 5 ccm 50%ige H_2SO_4 und 5 Tropfen einer 1%igen Eisenchloridlösung und kocht nach Umschütteln auf. Bei Gegenwart von *Formaldehyd* gibt die *Milch* eine 5 bis 6 Min. anhaltende Violettfärbung, die dann in Braun übergeht. Diese Rk. übertrifft ähnliche Rkk. von Farnsteiner, sowie von Hehner an Empfindlichkeit, da sie noch 1 mg Formol im Liter Milch nachzuweisen gestattet. *Rh.*

Adolphe Renard. Die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd[3]). — Bei 6- bis 8stünd. Stehen von Milch mit 0,06 Proz. H_2O_2 war dieses vollständig zers. Bei großen Mengen verschwindet H_2O_2 nur langsam; bei Ggw. von 0,15 Proz. ließ sich z. B. H_2O_2 noch nach mehreren Tagen nachweisen. Zur Erkennung desselben koaguliert man 40 bis 50 ccm Milch mit verd. H_2SO_4 und schüttelt das Filtrat mit etwa der Hälfte seines Vol. Ä. und einigen Tropfen Chromsäure (Blaufärbung). Die Ursachen für die Zers. von H_2O_2 durch Milch sind noch nicht aufgeklärt; die verschiedenen Milchsorten verhalten sich verschieden, und die Temperatur scheint hierbei keine Rolle zu spielen. Gekochte oder auf 75° erhitzte Milch ist ohne Einw. auf H_2O_2, das auch von kalter Milch, wenn sie sogleich zum Kochen erhitzt wird, nicht zers. wird. — Durch Behandlung mit H_2O_2 ist Milch nicht sterilisiert, wird aber weit länger haltbar als gewöhnliche Milch. Eine mit H_2O_2 behandelte Milch hat sich nach Debout bei der Kinderernährung gut bewährt. *Rh.*

L. L. van Slyke und E. B. Hart. Die chemischen Veränderungen beim Säuern der Milch und deren Beziehungen zum Bauernkäse[4]). — Beim Sauerwerden der Milch bei gewöhnlicher Temperatur (18 bis 27°) nimmt der Gehalt an Milchzucker die ersten 32 Stunden sehr schnell, dann langsamer und schließlich nach 72 bis 96 Stunden bei einem Maximalverlust von 28 Proz. der ursprünglich vorhandenen Menge nicht mehr ab. 62 Proz. des umgewandelten Milchzuckers gehen in Milchsäure über. Wenn der Gesamtsäuregehalt 0,6 bis 0,7 Proz. beträgt, koaguliert die Milch bei Zimmertemperatur in 24 bis 29½ Stunden; bei Beginn der Koagulation sind 13 bis 14 Proz. des Kaseïns in Monolactat und 86 bis 87 Proz. in Dilactat umgewandelt. — 20,5 Pfd. Milch ergeben 3,56 bis 4,63 Pfd. *Käse*, je nach dem Wassergehalt desselben, der 70 bis 80 Proz. beträgt und von der Temperatur bei der Quarkbereitung, sowie von der Höhe und der Dauer der Erwärmung beim Entwässern des Quarkes abhängt. Zweckmäßig läßt man die Tem-

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 8, 447—449; Ref. Chem. Centr. 75, I, 686—687. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 254—257; Ref. Chem. Centr. 75, II, 737. — [3]) Monit. scientif. 18, I, 39—40. — [4]) Amer. Chem. J. 32, 145—154; New York Agric. Exper. Stat. Bull. Nr. 245, S. 1—36.

peratur beim Säuern der Milch nicht über 21° und die des Quarkes nicht über 32° hinausgehen. Der Käse enthält 3,28 bis 4,08 Proz. Milchzucker und 2 bis 2,5 Proz. Stickstoff als Kaseïndilactat. Ein durch künstliche Koagulation mittels Salzsäure oder Milchsäure gewonnener Käse enthält mehr Stickstoff als nach der gewöhnlichen Säuerungsmethode dargestellter Käse. — Die allgemeine Annahme, daß sog. Bauernkäse leichter verdaulich ist als Cheddarkäse, fand bei Verdauungsversuchen ihre Bestätigung. Cheddarkäse enthält hauptsächlich Parakaseïnmonolactat; Kaseïndilactat, neben Kaseïnmono- und Parakaseïndilactat der Hauptbestandteil des Bauernkäse, wird bei Gegenwart von freier Salzsäure von Pepsin leichter umgewandelt als Parakaseïnmonolactat. Zudem befindet sich Bauernkäse in feinerer Verteilung als Cheddarkäse, was auch seine Verdaulichkeit erhöht. Guter Bauernkäse, auf dessen Darstellungsmethoden Vff. näher eingehen, soll ein möglichst vollkommen glattes Gefüge und einen Geruch nach schwach saurer Sahne besitzen. *Rh.*

R. Hanne. Die Acidität der Kuhmilch[1]). — Die natürliche Acidität der *Milch* zeigt recht erhebliche Schwankungen, die in individuellen Eigentümlichkeiten ihre Ursache haben. Die Durchschnittszahlen waren Säuregrade von 7 bis 9 ccm $^1/_{10}$ n-Lauge für 50 ccm Milch (Grenzzahlen 4 bis 11 ccm). Ein Zusammenhang der Acidität der Milch mit ihrer Trockensubstanz, ihrer Asche oder ihrem Fettgehalt läßt sich kaum behaupten. Von Einfluß scheint der Gehalt der Milch besonders an Phosphorsäureanhydrid und an Kaseïn zu sein, und insoweit kann man auch durch ein an diesen Bestandteilen mehr oder weniger reiches Futter den Aciditätsgrad in geringem Grade beeinflussen. *Rh.*

Siro Grimaldi. Über die Bestimmung der Gesamtacidität in Eiweißsubstanzen[2]). — Eiweißstoffe vereinigen sich mit den Mineralsäuren, die Albuminoide der Milch z. B. mit H_2SO_4 zu Verbb., die sich gegen die gewöhnlichen Indikatoren wie neutrale Substanzen verhalten. Man kann daher durch Rücktitration der zu einer mit H_2SO_4 behandelten Milch zugesetzten überschüssigen normalen NaOH die eigentliche Acidität der Milch ermitteln. — Ein mit Lab bewirktes Coagulum der Milch zeigt ein anderes Verhalten, z. B. gegen Farbstoffe, wie aromatische Sulfosäuren, als mit H_2SO_4 koagulierte Milch. — Auf die angegebene Weise kann man auch die Gesamtacidität anderer Eiweißstoffe ermitteln. *Rh.*

F. Reiß. Wie muß der Alkohol als Reagens auf saure Milch beschaffen sein?[3]). — Als Ersatz der Kochprobe ist von B. Martiny die Alkoholprobe vorgeschlagen worden, um in großen Milchsammelstellen saure, d. h. nicht mehr kochfähige *Milch* von der süßen, d. h. kochfähigen Milch zu unterscheiden. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daß zu solcher Probe benutzter A. neutral, auf 68 bis 70 Vol.-Proz. eingestellt und von Verunreinigungen (Essigsäure), sowie Denaturierungsfl. frei sein muß. *Tr.*

---

[1]) Milchzeit. 33, 659—660, 679—681, 709—711, 725—727; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1746—1747. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 463—475. — [3]) Pharm. Zeitg. 49, 818—819.

J. Bristowe P. Harrison. Die Analyse von kondensierter Milch[1]). — Etwa 75 g der gut durchgemischten Probe werden mit W. verd., unter gutem Rühren aufgekocht, zu 250 ccm aufgefüllt und ihre D. bestimmt. Die Trockensubstanz ermittelt man durch Eintrocknen eines abgewogenen Teiles der Lsg. in einer Platinschale mit etwas Asbestfasern in 5 bis 6 Stdn. und das Fett in 5 g Lsg. nach Adams. Die Gerbersche Methode lieferte etwas zu hohe Zahlen, und man muß bei ihr eine Umrechnung vornehmen, da sie sich auf 11 ccm Milch, D. 1,032, bezieht. Die Eiweißkörper berechnet man aus dem Stickstoffgehalt von 5 g Lsg. nach Kjeldahl durch Multiplikation mit 6,38. Zur Bestimmung von Rohr- und Milchzucker empfiehlt sich die Polarisation vor und nach der Inversion. Einfacher als mit Citronensäure erfolgt die Inversion des Rohrzuckers mit 3 ccm Mercurinitratlsg. nach Wiley — 1 Tl. Quecksilber in 2 Tln. HNO_3, D. 1,42, und Zusatz des gleichen Vol. W. — durch genau 7 Min. langes Einstellen in ein sd. Wasserbad. Das Drehungsvermögen des Milchzuckers ändert sich dabei nicht, erst bei längerem Erhitzen, 20 Min. statt 7, tritt Zers. bzw. Inversion des Milchzuckers ein. Vf. gibt die genaue Berechnung an. Für praktische Zwecke genügt es, den Eiweißgehalt in kondensierter Milch zu 10 Proz. anzunehmen, das Fett nach Gerber zu bestimmen und nach dem Vorschlage von Richmond und Boseley[2]) zu 100 ccm der Lsg. der kondensierten Milch 7,6 ccm W., sowie 3 ccm der Mercurinitratlsg. hinzuzufügen. Unter diesen Bedingungen gibt der abgelesene Gehalt an Milchzucker direkt den Prozentgehalt desselben in der Lsg. an, während man den Rohrzucker durch Division der abgelesenen Werte durch 1,2 findet. *Rh.*

Carlo Madella. Über einige Bestimmungen der inneren Reibung der Milch[3]). Vorläufige Mitteilung. — Nach Vf. bestehen Beziehungen zwischen den Bestandteilen der *Milch* und dem inneren Reibungskoëffizienten, im Viscosimeter von Pagliani bestimmt. Man wird daher auch dieses zur Milchprüfung mit Vorteil heranziehen können. *Rh.*

P. Micault. Das Viscosimeter als Prüfungsmittel für die Zusammensetzung von Flüssigkeiten, insbesondere der Milch[4]). — Da Wässerung und Entrahmung die Viscosität einer Milch herabsetzen, läßt sich aus der Auslaufszeit einer bestimmten Menge Milch in einem besonderen, *Lactoviskosimeter* genannten Apparat — zu beziehen bei Micault-Bar-le-duc — die Güte einer Milch beurteilen. Aus den dem App. beigegebenen Tabellen kann man auch außer der allgemeinen Beschaffenheit der Milch ihren annähernden Fettgehalt ersehen. *Rh.*

Friedrich Petersen. Untersuchungen über den elektrischen Widerstand der Milch[5]). — Der elektrische Widerstand der normalen frischen Milch hängt außer von ihrer Zus. von der Temperatur ab; er fällt mit steigender Temperatur und umgekehrt. Der durchschnittliche Widerstand der Milch verschiedener Kühe lag zwischen 186 bis 304 Ohm bei 15° (Mittel 231,64 Ohm). Diese Schwankungen sind auf indi-

[1]) Analyst 29, 248—259. — [2]) Daselbst 22, 99; JB. f. 1897, S. 1344, 1346. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 383—391. — [4]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 93—96; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1103. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 60, 259—314; Ref. Chem. Centr. 75, II, 606.

viduelle Unterschiede der Milchgeberin zurückzuführen. Bei Mischmilch betrug der Widerstand 204 bis 255 Ohm bei 15°. Auf Grund von 660 Bestimmungen hat Vf. Tabellen ausgerechnet, die die Beurteilung einer Milch mittels des Widerstandes gestatten. Auch Wasserzusatz wird sich unter Umständen so erkennen lassen, da dadurch der Widerstand erhöht wird. Direkte Beziehungen zwischen dem Widerstande und der D. bzw. dem Säuregrad, der Gesamttrockensubstanz oder dem Aschengehalt sind kaum anzunehmen. Der Widerstand einer frischen, gegen Veränderung (Säuerung od. dgl.) geschützten Milch ändert sich nicht, selbst bei langem Stehen. Das durch einen porösen Tonfilter hindurchgesaugte Milchserum enthält sämtliche, den elektrischen Strom leitenden Bestandteile, während die ihrer Salze beraubte Milch fast keine leitenden Bestandteile mehr aufweist. Die elektrische Leitfähigkeit wird in erster Linie von den Salzen bedingt, und zwar besonders von den Chloriden, sodann von den Phosphaten und Sulfaten. *Rh.*

A. Desmoulière. Die Kryoskopie der Milch [1]). — Kryoskopische Bestimmungen werden die chemische Analyse nicht ersetzen können, da der Erstarrungspunkt durch das Fett nicht beeinflußt wird und so eine Entrahmung z. B. unentdeckt bleiben würde. Von Wert kann die kryoskopische Bestimmung zum Nachweis gewisser Zusätze zur *Milch* sein. So erniedrigt, wie schon Nencki und Podezaski [2]) gezeigt, Natriumbicarbonat den Erstarrungsp., 0,5 Prom. z. B. um 0,02°. Auch Formalin, sowie Phosphate wirken in gleicher, wenn auch schwächerer Weise, jedoch läßt sich z. B. eine Verfälschung von Milch mit Glycerin auf diesem Wege nicht erkennen. Man wird daher die Kryoskopie nur in Verb. mit der chemischen Analyse zur Untersuchung der Milch heranziehen können. *Rh.*

J. Winter. Die Kryoskopie der Milch und ihre Anwendung zum Nachweis stattgehabter Wässerung der Milch [3]). — Vf. bespricht die bei der kryoskopischen Bestimmung der *Milch* zu beobachtenden Einzelheiten. Änderungen im Barometerdruck sind belanglos, da z. B. eine volle Atm. Druckwechsel den Gefrierp. nur um 0,0075° ändert. Das zu prüfende Flüssigkeitsvolumen darf nicht unter 40 bis 50 ccm betragen. Während bei einheitlichen Fll., wie W., sich die Eisbildung bei einem und demselben Punkte vollzieht, ist bei Lsgg. dagegen der Gefrierp. nicht einheitlich. Zuerst scheidet sich reines Eis ab, dann sinkt das Thermometer noch tiefer, bis beim Sättigungsp. der Fl. mit der gelösten Substanz der untere Gefrierp. erreicht wird. — Zur Bestimmung selbst kühlt Vf. die betreffenden Proben in Eiswasser vor, bringt ein Probenglas mit Röhren und Thermometer direkt in die Kältemischung ein, merkt sich den Punkt, an dem das Thermometer stehen bleibt, nimmt das Glas heraus, wärmt es mit der Hand, bis das Eis teilweise geschmolzen und das Thermometer 0,05 bis 0,06° gestiegen ist, setzt es jetzt wieder in die Kältelsg. ein, rührt etwa 2mal in der Sekunde

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 499—501. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 6, 1139; JB. f. 1903, S. 898. — [3]) Rev. intern. falsif. 16, 151—158; 17, 10—15; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1458—1459.

und beobachtet den Punkt, bei welchem der Hg-Faden zu fallen aufhört. Als Kältemischung verwendet Vf. 1 Tl. Salz auf 3 bis 4 Tle. Eis. Der Nullp. des Thermometers wird bei jeder neuen Versuchsreihe in ganz gleicher Weise mit destilliertem W. ermittelt. Eine reine Milch zeigt, wie Vf. schon früher[1]) hervorgehoben, einen stets sich gleichbleibenden Erstarrungsp., der zwischen — 0,55 bis — 0,56° liegt. Bei der Milch einer einzelnen Kuh sind die Grenzen auf — 0,54 bis — 0,57° zu erweitern. Zeigt eine Mischmilch einen Erstarrungsp. unter — 0,56° und ist sie weder gekocht, noch gerinnt sie beim Kochen, so ist auf einen Zusatz fremder Stoffe zu prüfen. Bei einem Erstarrungsp. über — 0,55° ist Wasserzusatz anzunehmen. Bezeichnet E die zu 1 l zugesetzte Wassermenge und A den beobachteten Gefrierp., so ist $E = 1000 \frac{0{,}55 - A}{0{,}55}$. Entrahmung läßt sich auf kryoskopischem Wege nicht erkennen. — Nach Parmentier zeigt die Milch von kranken Kühen, besonders von tuberkulösen, große Schwankungen, z. B. von 0,55 bis 0,86°. *Rh.*

F. Reiß. Anweisung zur schnellen und sicheren Begutachtung der Milch[2]). — Vf. gibt von den zu diesem Zwecke dienenden Methoden nur diejenigen an, die schnell und sicher zu erhaltende Resultate verbürgen. Es handelt sich um folgende Bestimmungen. Das spez. Gew. von *Milch* bei 15° wird mittels eines Lactodensimeters oder der Mohr-Westphalschen Wage bestimmt. Letztere dient auch zur Bestimmung der D. des Serums. Den Fettgehalt ermittelt man am schnellsten und mit genügender Sicherheit nach der Gerberschen Methode. Zur Bestimmung der Trockensubstanz werden in einem Porzellanschälchen 11 ccm Milch mit ebensoviel 96%igem A. und 2 Tropfen Eisessig durch vorsichtiges Aufblasen von Luft gemischt, die gekäste Fl. wird auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand im Wassertrockenschrank 12 Stunden nachgetrocknet und die Trockensubstanz nach der Fleischmannschen Formel berechnet. Zur Ausführung der Nitratrk. wird unter die stark gekühlte, in einem Reagenzglase befindliche Milch tropfenweise eine ebenfalls stark gekühlte 0,02%ige Diphenylaminschwefelsäurelsg. unterschichtet und weitere 10 Minnten gekühlt. *Tr.*

Albert E. Leach und Hermann C. Lythgoe. Der Nachweis von gewässerter Milch[3]). — Ein Zusatz von W. zur *Milch* beeinträchtigt merkbar den Brechungsgrad des Milchserums, so daß man diese Konstante zur Milchprüfung wird mit Vorteil heranziehen können. Man führt die Best. im Zeissschen Immersionsrefraktometer oder im Abbéschen Refraktometer aus, indem man in der von Woodman[4]) angegebenen Weise 100 ccm Milch mit 2 ccm 25%iger Essigsäure 20 Minuten bei 70° erhitzt, 10 Minuten in Eiswasser stellt und das klare Filtrat im Refraktometer prüft. Die folgende Tabelle enthält die Konstanten einer Milch, bzw. des Milchserums nach systematischem Zusatz von W.

[1]) Compt. rend. **124**, 777; JB. f. 1897, S. 1339. — [2]) Pharm. Zeitg. **49**, 628—629. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1195—1203. — [4]) Daselbst **21**, 503; JB. f. 1899, S. 1138.

Konstanten von Milch und Milchserum.

a) Vollmilch und b) abgerahmte Milch.

Zusatz v. W.	Milch										Milchserum			
	Gesamttrockensubstanz in Proz.		W. in Proz.		Fett in Proz.		Asche in Proz.		D_{15}		D_{15}		Immersionsrefraktometeranzeige bei 20°	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
0	12,65	9,05	87,35	90,95	4,0	0,03	0,65	0,64	1,0315	1,0350	1,0287	1,0296	42,4°	42,85°
10	11,33	8,14	88,67	91,85	3,5	0,03	0,60	0,60	1,0278	1,0317	1,0260	1,0260	39,75°	39,60°
20	10,10	7,27	89,90	92,73	3,1	0,02	0,53	0,56	1,0252	1,0278	1,0230	1,0230	36,90°	36,85°
30	8,95	6,41	91,05	93,59	2,8	0,01	0,48	0,48	1,0211	1,0247	1,0200	1,0200	34,10°	34,00°
40	7,67	5,50	92,33	94,50	2,4	0,01	0,40	0,44	1,0192	1,0209	1,0167	1,0170	31,10°	31,20°
50	6,43	4,61	93,57	95,39	2,0	0,01	0,38	0,39	1,0154	1,0172	1,0140	1,0140	28 15°	28,50°

Die Arbeit enthält außerdem noch eine Beschreibung des Zeissschen Immersionsrefraktometers nebst Abbildung, ferner Tabellen behufs Umrechnung der Abbéschen Refraktometerindices in Skalenteile des Zeissschen Immersionsrefraktometers, sowie Analysenergebnisse von Handelsmilch (32 Proben), und von notorisch reiner Milch holsteinischer Kühe (34 Proben) sowie schließlich eine Tabelle zur Reduktion der im Immersionsrefraktometer abgelesenen Zahlen auf 20°. *Rh.*

Utz. Der Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch [1]). — Vf. bespricht die Methoden des Nachweises eines W.-Zusatzes, indem er hierbei die von verschiedenen Forschern vorgeschlagenen Verfahren kritisch betrachtet. Nach Vf. ist die von A. Villiers und Bertault in Vorschlag gebrachte Bestimmung des Brechungsindex geeignet, einen etwaigen W.-Zusatz zur *Milch* zu erkennen. Dieses Verfahren allein darf allerdings nicht maßgebend sein, sondern man muß jederzeit noch die Bestimmung der D. des Serums und eine Rk. auf Nitrate vornehmen. Ist letztere positiv ausgefallen und wurden bei den beiden anderen Methoden entsprechend niedrige Werte gefunden, so kann man W.-Zusatz bestimmt annehmen. Berücksichtigt muß dabei werden, daß es auch nitratfreie Wässer gibt, und daß die Nitrate aus mit W. versetzter Milch vollständig verschwinden können. *Tr.*

F. Reiß. Über die Prinzipien des Nachweises eines Wasserzusatzes zur Milch [2]). — Vf. teilt in dieser Arbeit mit, auf Grund welcher Gesichtspunkte Wässerungen in den Laboratorien großer Milchsammelstellen schnell und sicher nachgewiesen werden. In indirekter Weise kann man aus der Erniedrigung der Milchtrockensubstanz bzw. der DD. von Milch und Serum nur verhältnismäßig grobe Verfälschungen erkennen. Man wird daher meist eine Stallprobe und nebenher eine Wasserprobe aus dem Brunnen des in Frage kommenden Gehöftes zu untersuchen haben. Da in reiner Milch HNO_3 nie hat nachgewiesen werden können, fast alle Brunnen auf dem Lande aber erhebliche Mengen Nitrate enthalten, so liegt in der Nitratrk. ein unfehlbares

[1]) Pharm. Post 37, 693, 715—716. — [2]) Pharm. Zeitg. 49, 608—610.

diagnostisches Merkmal für die Entscheidung der Frage, ob eine Milch gewässert ist oder nicht. *Tr.*

Beau. Bestimmung der Citronensäure in Milch[1]). — Vf. benutzt auf Grund des Verfahrens von Denigès als Reagenzien zum Nachweis der *Citronensäure* eine zum Liter aufgefüllte, aufgekochte und filtrierte Lsg. von 50 g rotem HgO in 400 ccm W. + 75 g H_2SO_4, ferner eine Lsg. von 13 g KCN im Liter und eine $^1/_{10}$n-Silberlsg. Man gibt zu 50 ccm *Milch* in einem 200 ccm-Kolben 75 ccm W. und 50 ccm HgO-Reagens, füllt zur Marke auf, filtriert wiederholt, kocht 100 ccm des Filtrats = 25 ccm Milch auf und fügt tropfenweise 1%ige $KMnO_4$-Lsg. (5 bis 10 ccm) hinzu, bis sich der gelbliche Niederschlag schnell absetzt und die Fl. klärt. Nach erneutem Aufkochen gibt man zur Zers. des $KMnO_4$-Überschusses H_2O_2 hinzu, filtriert ab, wäscht den Niederschlag wiederholt mit W. aus und wägt entweder den bei 100° getrockneten Niederschlag — Gew. × 0,271 = g Citronensäure in 25 ccm Milch, — oder aber man versetzt den mit 10 ccm HCl gelösten, mit 75 ccm W. gewaschenen Niederschlag mit 20 ccm NH_3, 10 ccm KCN-Lsg., 10 Tropfen einer 10%igen KJ-Lsg. und titriert mit der Silberlsg. In gleicher Weise titriert man direkt 10 ccm der KCN-Lsg. und erhält aus der Differenz der verbrauchten ccm $^1/_{10}$n-Silberlsg. × 0,295 die vorhandene Menge g Citronensäure im Liter. *Rh.*

G. Quesneville. Über die Bestimmung der Fettkörper in der Milch[2]). — Verfälschungen der *Milch* finden mit Kokosfett selbst in der Weise statt, daß die Milch entrahmt und das Kokosfett hinzugefügt wird. Letzteres verrät sich in der Milch durch organoleptische Eigenschaften und gewisse äußere Merkmale, da man es nie so emulgieren kann, wie die Natur die Butter der Milch emulgiert. Zum Nachweis eines Fremdfettes behandelt Vf. den vom Milchserum abgeschiedenen Rahm, der sämtliches Fett der Milch enthält, mit Bzl., Sdp. 81°. Die Butterzelle[3]) wird dabei nicht verändert, und nur die Fremdfette werden vom Bzl. gelöst und können so nachgewiesen werden. Dieses Verfahren läßt sich auch bei gekochter Milch anwenden, während die im Pariser Laboratoire municipal benutzte Methode von Chevalier nach Vf. auch bei gewöhnlichen Milchuntersuchungen ganz unzuverlässig ist. — Die Adamsche Methode liefert eine wässerige Butter als Fett, gibt daher um etwa 3 Proz. zu hohe Resultate. Es empfiehlt sich nach Vf., zur Bestimmung einer Verwässerung von Milch das Lactoserum, zur Bestimmung des Fettes den Rahm allein zu benutzen. *Rh.*

Pierre. Indirekte Bestimmung des Fettes in Milch[4]). — Das Fett einer Milch läßt sich aus der Formel $100\,d = 100 - \left(\frac{F-B}{1,6} + \frac{B}{0,95}\right) + E$ berechnen, worin d das spez. Gew. der Milch bei 15°, E Trockensubstanz und B Fettgehalt der Milch bezeichnen. 1,6 bzw. 0,93 sind die n-$DD._{15}$ für fettfreie Trockensubstanz bzw. Butterfett. Hieraus ergibt sich $B = 0,84\,E - 222\,(d - 1)$, d. h., man kann den Fettgehalt einer Milch

[1]) Rev. gén. du lait 1904, S. 386 durch Rev. intern. falsif. 17, 91—92; Ref. Chem. Centr. 75, II, 856. — [2]) Monit. scientif. [4] 18, II, 717—730. — [3]) Vgl. daselbst [4] 16, I, 561 (1902). — [4]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 92—93; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1108.

aus $D._{15}$ (Pyknometerwägung) und der Trockensubstanz ermitteln. Die letztere bestimmt man durch Trocknen von 100 ccm Milch bei 90° bis zum gleichbleibenden Gew. *Rh.*

A. Steinmann. Indirekte Bestimmung des Fettes in der Milch[1]). — Die von Pierre[2]) angegebene Formel ist bereits 1893 von Fleischmann ausgearbeitet worden. Auch ist von Ackermann 1898 eine Rechenscheibe angefertigt worden, die auf 3 Ringen Zahlen für die D., Trockensubstanz und den Fettgehalt der Milch enthält und die Berechnung erleichtert. *Rh.*

L. Pierre. Indirekte Bestimmung des Fettes in der Milch[3]). — Gegenüber Steinmann[4]) weist Vf. darauf hin, daß seine Formel von der Fleischmannschen doch weit verschieden sei. Der Bemerkung von Rannez[5]), daß die Formel des Vfs. zu große Abweichungen von den direkt ermittelten Werten zeige, stellt Vf. 17 Analysen entgegen, bei denen in 12 Fällen die Differenz mit der gewichtsanalytischen Methode unter 0,1 Proz. betrug, in den anderen Fällen auf höchstens — 0,2 bzw. + 0,3 Proz. stieg. *Rh.*

J. van Haarst. Über die Schnellmethoden zur Fettbestimmung in der Milch[6]). — Bei der Gerberschen Methode wird die Frage der Reinheit des anzuwendenden Amylalkohols immer gewisse Schwierigkeiten und Umständlichkeiten bereiten. Weitere Unannehmlichkeiten dieser Methode, wie das Vorkommen schwarzer Ränder und die Pfropfenbildung an der Grenzfläche des Fettes, sind entgegen Siegfeld[7]) nur durch Einw. von H_2SO_4 auf die Kautschukpfropfen zu erklären, und darf die H_2SO_4 nicht schwächer als D. 1,80 bis 1,81 genommen werden. — Die von Siegfeld[8]) bei der Thörnerschen Methode gerügte Bildung von Emulsionen zwischen Fett- und Säureschicht läßt sich in folgender Weise vermeiden. 10 ccm der Milch werden bei 15° mit 1 ccm einer wäss. KOH (500 g KOH im Liter) im Zentrifugierröhrchen durch sanftes Aufschlagen des möglichst geneigt gehaltenen Röhrchens auf die innere Fläche der linken Hand gut durchmischt, eine Minute in ein sd. Wasserbad gehängt, wie oben nochmals gemischt, 1 Minute in das sd. Wasserbad gebracht und dann gut durchgemischt. Man setzt Eisessig zu bis auf etwa 1 ccm unter den verjüngten Teil des Röhrchens, schüttelt gründlich durch, bis alle Flocken verschwinden, füllt Eisessig bis zum Teilstrich 0 nach, hängt das Röhrchen wieder in das sd. Wasserbad, nimmt es nach mindestens $^1/_4$ Std. heraus und zentrifugiert. Die Röhrchen kommen dann in das Wasserbad und werden, wenn sie die Temperatur desselben angenommen, abgelesen. *Rh.*

N. Gerber und P. Wieske. Praktische Erfahrungen mit der Acidbutyrometrie[9]). — Vff. haben beim Butyrometer den Hals zur Befestigung des Gummistopfens mit Rillen versehen. Die zu verwendende

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 218—220; Ref. Chem. Centr. 75, II, 479—480. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 260—261; Ref. Chem. Centr. 75, II, 737. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Ann. de Pharmacie de Louvain 1904, S. 145. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1212—1213; vgl. JB. f. 1903, S. 906. — [7]) Molkereizeitg. 1903, Heft 51 und 52. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 16, 1217; JB. f. 1903, S. 907. — [9]) Milchzeitg. 33, 37—38, 273—274, 321—323; Ref. Chem. Centr. 75, I, 745, 1620; II, 149.

Schwefelsäure muß ein spez. Gew. von 1,82 bis 1,825 besitzen. Für fettarme Milchproben empfiehlt sich das Präzisionsbutyrometer mit Verengerung des oberen Skalenteiles, während die Butyrometer von Kaniss mit flacher Skala Unregelmäßigkeiten in der Meniskusbildung, namentlich bei Magermilch, zeigen und die von Henzold mit Schellbachschen Streifen nur bei auffallendem Licht ablesbar sind. Am besten sind die Röhren mit runder Lichtung und von den automatischen Abmeßvorrichtungen die von Hugershoff. Die Siedelsche Ablesevorrichtung kann Differenzen bis zu 2 Proz. ergeben, da die Röhren wegen der fixen Skala des App. gleichkalibrig sein müßten, was aber nicht der Fall. Vff. empfehlen das Bifluidtachometer als Tourenzähler, um beim Zentrifugieren die Mindesttourenzahl sicher einzuhalten. Ferner läßt sich an Zeit durch Anbringen eines Heizmantels um die Zentrifugentrommel gewinnen. Auch kann man die sich scharf abtrennende wäss. Fl. mit den Sedimenten sogleich zum Einimpfen in die Versuchstiere benutzen. Das Saggausche Modell verdient von allen Schüttelvorrichtungen den Vorzug. Beim Hin- und Hertragen der Butyrometer im Stativ empfiehlt sich die von Siegfeld angegebene Schutzleiste. Flocken- und Zapfenbildung kann durch sehr verschiedene Ursachen, z. B. auch durch zu schwache Säuren, veranlaßt werden. Jedenfalls mische man stets gut durch und verwende die Reagenzien in der Reihenfolge Säure, Milch und A. Auch kann Flockenbildung u. dgl. bei mehrmaligem Zentrifugieren mit dazwischen liegender Erwärmung eintreten, andererseits werden manchmal auch die beim ersten Zentrifugieren entstehenden Zapfen durch nochmaliges kräftiges Schütteln und Zentrifugieren beseitigt. Rissige Gummienden und -Kanten schneidet man zweckmäßig stets ab, da Gummi anscheinend auch zur Zapfenbildung beiträgt. Entgegen Hesse konnten Vff. selbst bei einem Zusatz von 6 Proz. NaCl eine Dunkelfärbung der Fettschicht nicht beobachten. Auch scheint kein großer Unterschied zwischen technischer und chemisch reiner H_2SO_4 bei den acidbutyrometrischen Bestimmungen sich zu ergeben. *Rh.*

Roerdansz. Beitrag zur Beurteilung von Flach- und Konvexbutyrometern [1]). — Vf. fand bei dem Gerberschen App. größere Abweichungen in der Einteilung als bei den Funkeschen Flachbutyrometern. Überhaupt gibt Vf. dem Funkeschen App. den Vorzug, weil sich damit schnell und zuverlässig arbeiten läßt. In den Funkeschen Rohren lassen sich Milch und Säure leicht mischen, auch lassen sie sich bequemer reinigen als die Gerberschen. *Rh.*

S. Ambühl. Schüttelhülse zur Acidbutyrometrie [2]). — Zum Schütteln der gefüllten Instrumente hat Vf. eine Schüttelhülse konstruiert — D. R. G. M. 227463, Bezugsquelle C. Desaga, Heidelberg —, die aus einem Blechcylinder besteht. Derselbe enthält einen Einsatz mit vier cylindrischen Fächern zur Aufnahme von vier einzelnen Instrumenten, die unten je durch einen beweglichen Boden mit einer Messingspiralfeder und oben durch einen gemeinsamen Deckel mit Bajonettverschluß festgehalten werden. Nach viermaligem kräftigen Schütteln und Umkehren

---

[1]) Milchzeitg. 33, 598—599; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1432. — [2]) Chemikerzeit. 28, 1126; Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 42, 148—149.

der Hülse ist die Milch in allen vier Instrumenten vollständig und gleichmäßig zersetzt. *Rh.*

Otto Richter. Sinacidbutyrometrie, ein neues Fettbestimmungsverfahren[1]). — Vf. beschreibt das von A. Sichler zum Patent angemeldete neue Verfahren, das viel Ähnlichkeit mit der Gerberschen Acidbutyrometrie hat. Bei der neuen Methode wird die Eiweißgerinnung verhindert, das fettfreie Eiweiß ausgefällt, das wasserunl. Kaseïn in die wasserl. Form übergeführt und das Milchfett in eine konz., leicht und sicher meßbare Lsg. gebracht. Zur Ausführung der Analyse ist eine Lsg. von 150 g Trinatriumphosphat in 1 l W., die einen Zusatz von Citraten oder Boraten von 10 g pro Liter Fl. enthält, nötig. 10 ccm dieser Lsg. + 10 ccm Milch + 1 ccm Butylalkohol erwärmt man 3 bis 5 Min. in dem Sinacidbutyrometer auf 60 bis 75°, schüttelt nach dem Erwärmen und liest den Fettgehalt ab. *Tr.*

M. Popp. Untersuchungen über die Gottlieb-Rösesche Fettbestimmung[2]). — In der folgenden Ausführungsform verdient das Gottlieb-Rösesche Verfahren den Vorzug vor allen bekannten gewichtsanalytischen Fettbestimmungsmethoden: 10 ccm von Voll-, Mager- oder Buttermilch werden in einen bis auf $^1/_2$ ccm genau graduierten 100 ccm Cylinder einpipettiert, die Pipette mit NH_3 eventuell nachgespült, nacheinander mit 1 ccm NH_3, 10 ccm A., 25 ccm Ä. und 25 ccm P. Ä., Sdp. unter 60°, versetzt und die Milch nach jedem Zusatz durchgeschüttelt. Nach 1 Std. zieht man die Ä.-P. Ä.-Fettlsg. mit einem Heber ab, wobei 1,5 ccm der Fettlsg. im Cylinder zurückgelassen werden, spült das am und im Heberrohr sitzengebliebene Fett mit Ä. in das Wägekölbchen und wägt den getrockneten Dest.-Rückstand. Bei Rahm füllt man 3 bis 5 g mit W. zu 10 ccm auf, versetzt mit den nötigen Reagenzien, zieht nach 1 Std. die Fettlsg. möglichst vollständig ab, spült das Heberrohr ab, schüttelt das Milchserum mit 50 ccm des von früheren Bestimmungen abdestillierten Ä.-P. Ä.-Gemisches abermals durch, hebert nach $^1/_2$ Std. die äther. Fl. ab und behandelt sie wie oben. *Rh.*

M. Dominikiewicz. Praktischer Apparat zur Fettbestimmung nach Gottlieb-Röse scher Methode[3]). — In einen graduierten 100 ccm-Cylinder bringt man in der üblichen Weise 10 ccm *Milch*, 1 ccm NH_3, 10 ccm A., 25 ccm Ä. und 25 ccm P. Ä., schüttelt und setzt nach erfolgter Trennung der Schichten einen Gummistopfen mit einer Bohrung auf den Cylinder, durch die eine dünne, an beiden Enden fein ausgezogene, mit einem Quetschhahn versehene Röhre geht. Man setzt die Röhre so tief in die äther. Schicht, daß sie fast die wäss. berührt, und umfaßt dann mit einer Hand den Cylinder in Höhe der äther. Schicht, wodurch infolge der Einw. der Körperwärme der Ä. verdampft und die Fl. durch das Rohr in das untergestellte Kölbchen gedrückt wird. *Rh.*

G. Meillère. Ermittelung des Fettes und Bestimmung der physikalisch-chemischen Konstanten oder Indices der Milch[4]). — Zur Bestimmung des Fettes in der Milch nach Adam verwendet Vf. in einem besonderen App. ein Gemenge von 1 l 75%igem A. und 1100 ccm

---

[1]) Pharm. Zeitg. **49**, 1073. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 6—12. — [3]) Milchzeitg. **33**, 711—712; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1755—1756. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] **19**, 572—579.

65%igem Ä., das man der mit einigen Tropfen NH_3 versetzten Milch zufügt, und behandelt die äther. Lsg. noch mit P. Ä. Da das Butterfett einen der veränderlichsten Bestandteile der Milch darstellt, empfiehlt Vf. die Bestimmung des Lactoplasmas. Dieses, das besonders hinsichtlich seines Erstarrungspunktes, seiner D., Refraktion, seines Drehungsvermögens und elektrischen Leitungsvermögens sich konstant verhält, stellt nach Duclaux Extraktbutterfett dar. Zur Bestimmung dieser Duclauxschen Konstante bzw. des Duclauxschen Index dampft Vf. die opalisierende Milchflüssigkeit (5 bis 10 ccm), welche nach dem Extrahieren des Milchfettes durch Ä.-P. Ä. zurückbleibt, im Vakuum unter 50° auf dem Wasserbade ein und wägt den Rückstand. *Rh.*

P. Vieth. Die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittels des Lactoskops von Paasch und Larsen Petersen in Horsens[1]). — Die mit diesem aus Dänemark stammenden Lactoskop erhältlichen Zahlen, die einer beigegebenen Tabelle entnommen werden, entsprachen nicht dem tatsächlichen Fettgehalt der *Milch* und ergaben bei den einzelnen Beobachtern Differenzen bis über 1 Proz. Auch gegen das Gerbersche Butyrometer sind die Abweichungen erheblich. *Rh.*

Constantin Kollo. Eine neue Methode zur raschen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch[2]). — Vf. hat die Methode von Bonnema in folgender Weise modifiziert. 10 ccm Milch werden in einem Fläschchen (100 ccm) nach Zusatz von 1,5 ccm 20%iger KOH mit 25 ccm Ä. geschüttelt, alsdann bringt man von der klaren Ä.-Lsg. 10 ccm in ein vorher getrocknetes und gewogenes Glasfläschchen und stellt das Gewicht fest. In demselben Fläschchen ermittelt man dann auch das Gewicht von 10 ccm des reinen Ä., der zur Extraktion des Milchfettes benutzt wurde. Die Differenz der beiden Wägungen gibt das Gewicht des Milchfettes, das von 10 ccm Ä. gelöst ward. *Tr.*

A. Demichel. Eine Formel zur Berechnung des Trockensubstanzgehaltes von Milch aus Dichte und Fett[3]). — Vf. stellt die Formel $S = 2{,}659\,p + 0{,}14\,G$ auf, in der S die Trockensubstanz der Milch, p das Litergew. der Milch — 1000, G g Fett im Liter bedeuten. Der Formel liegen die Gerberschen Durchschnittszahlen: 0,95 für die D. des Milchfettes und 1,603 für die D. der fettfreien Trockensubstanz zugrunde. *Rh.*

G. Pateïn. Korrekturen bei der Bestimmung der Lactose in der Kuhmilch[4]). — Vf. hat früher zur Bestimmung der *Lactose* die Eiweißkörper der Milch durch Quecksilbernitrat gefällt[5]) und gefunden, daß der Gehalt an Lactose in der „Kleinmilch" verschieden ist von der in der Milch selbst vorhandenen. Unter „Kleinmilch" versteht Vf. die ihres Fettes und Kaseïns beraubte Milch. — Von den zur Lactosebestimmung empfohlenen Methoden ist das Verfahren von Poggiale — Behandlung der Milch mit einigen Tropfen H_2SO_4 bei 40 bis 50°, Zusatz von basischem Bleiacetat zum Filtrat und Prüfung im Saccharimeter — nur bei normaler Milch, aber nicht bei entwässerter oder entrahmter anwendbar.

---

[1]) Milchzeitg. **33**, 465—467; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 736—737. — [2]) Pharm. Post **37**, 305—306, 518. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 305—308; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 857. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 385—398. — [5]) Daselbst [6] **15**, 505 (1902).

— Die Methode von Méhu — Ersatz der H_2SO_4 durch Essigsäure — ist dahin abzuändern, daß man zunächst die D. der Milch, dann den Trockenextrakt und den Wassergehalt derselben, sodann die D. der Kleinmilch und ihren Lactosegehalt bestimmt. In analoger Weise berechnet man den Lactosegehalt bei der Methode von Esbach. — Bei dem im Laboratoire municipal üblichen Verfahren — Fällen des Kaseïns mit Eisessig und Bestimmung mit Fehlingscher Lsg. — findet man den Gehalt des Serums, aber nicht der Milch an Lactose. — Auch die Methoden von Villiers und von Adam sind nicht zuverlässig. Vf. empfiehlt, nach seiner Methode folgendermaßen zu verfahren. Er bestimmt zunächst die D. der Milch, sodann in 10 ccm derselben den Trockenextrakt und versetzt 50 ccm Milch in einem 100 ccm-Kolben mit 20 bis 30 ccm W. und unter Schütteln mit 10 ccm des Nitroquecksilber-Ragenzes. Man füllt auf 100 ccm mit W. auf und prüft das klare Filtrat polarimetrisch. Mit 2 multipliziert, gibt die gefundene Zahl den Lactosegehalt in einem Liter Serum an. Wenn man mit Fehlingscher Lsg. fällen will, muß man zuvor das überschüssige Quecksilber im Filtrat durch Zinkstaub entfernen, die Lsg. verdünnen und das in Lsg. gegangene Zink fällen. Vf. gibt noch die Berechnung des Lactosegehaltes nach dieser Methode näher an. *Rh.*

F. W. Richardson und Adolf Jaffé. Bestimmung von Rohrzucker, Lactose usw. in Milch u. dgl.[1]). — Bei Ggw. mehrerer Zuckerarten nebeneinander lassen sich dieselben in der *Milch* einzig und allein *polarimetrisch* ermitteln. Da *Invertzucker* bei 86° Null polarisiert, so läßt sich *Rohrzucker* neben Invertzucker folgendermaßen leicht bestimmen: Man polarisiert die ursprüngliche Lsg. bei 20° und dann bei 86°, invertiert und polarisiert bei 20°. Saccharose zeigt bei 20° $[\alpha]_D$ 66,5°, bei 86° 63,05°; daher gibt die Höherpolarisation der ursprünglichen Lsg., durch 0,6305 dividiert, den Rohrzuckergehalt an. Der Invertzucker polarisiert in 10%iger Lsg. bei 20° — 20. Je 1 g Rohrzucker verursacht bei der Inversion eine Reduktion des Rotationsvermögens um — 0,8756. In ganz derselben Weise lassen sich auch in für technische Bestimmungen genügender Genauigkeit Mischungen von Rohr- mit *Milchzucker* analysieren. Lactose zeigte $[\alpha]_D^{20}$ 52,5 für 2,5- bis 12,5%ige Lsgg. und bei 86° $[\alpha]_D$ 49°. — Bei der Bestimmung der Zuckerarten nach diesem Verfahren in Milch und Molkereiprodd. müssen zuvor die Eiweißstoffe gefällt werden, und zwar zweckmäßig mit der von Wiley benutzten sauren Quecksilbernitratlsg., die ohne Einfluß auf die völlige Inversion des Zuckers bei 86° ist. Natürlich hat man das von dieser Lsg. eingenommene Volumen bei der Rechnung zu berücksichtigen. — Auch *Stärkezucker* neben Rohr- und Milchzucker nachzuweisen, gelang bisher nicht. *Rh.*

A. S. Loevenhart. Über die Gerinnung der Milch[2]). — Die Metallsalze lassen sich hinsichtlich ihrer Wirkung auf Kaseïn und Parakaseïn in 3 Gruppen einteilen: a) Na, K und NH_4 fällen weder Kaseïn noch Parakaseïn. b) Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn'', Fe'', Co'' und Ni'' fällen Parakaseïn rasch aus seinen Lsgg. bei Zimmertemperatur, Kaseïn

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 309—311. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 177—205.

nur nach längerem Stehen bei 40° oder bei höherem Erhitzen. c) Schwermetalle, einschließlich Fe''', koagulieren beide Körper bei Zimmertemperatur. Das Fällungsvermögen nimmt im allgemeinen mit dem Fortschreiten von den stärkeren zu den schwächeren Metallen zu. Parakaseïn wird durch Säuren, Salze und A. leichter gefällt als Kaseïn, existiert danach in seinen Lsgg. in größeren Lösungsaggregaten als Kaseïn, doch sind beide Verbb. wohl nur Modifikationen ein- und derselben Substanz. Gründlich entkalkte Milch wird durch Salze der Gruppe b) gefällt, danach scheint die Gerinnung der Milch zum großen Teil von einer Änderung in der Anordnung ihrer mineralischen Bestandteile abzuhängen. Die Gerinnung abgestandener Milch beim Erhitzen ist indirekt verursacht durch die in solcher Milch gebildete Säure, die direkte Ursache der Gerinnung ist in den Ca-Salzen zu suchen. Auch bei der Labwirkung müssen erst die Ca-Salze für die Fällung verfügbar gemacht werden. Die Metakaseïnrk. von Roberts [1]) hängt ebenfalls von der Ggw. von Ca-Salzen ab und stellt ein Stadium dar, das bei jeder Labgerinnung der Milch vorkommt. Die Zeit, die zwischen dem Auftreten der Metakaseïnrk. und dem Eintritt der Gerinnung verläuft, steht im umgekehrten Verhältnis zu der verwendeten Labmenge. Die Umwandlung von Kaseïn in Parakaseïn geht etwas schneller vor sich als die Befreiung der Ca-Salze, und diese Umwandlung vollzieht sich mit dem Eintritt der Metakaseïnrk. In der Zeit zwischen dem Auftreten der Metakaseïnrk. und dem Eintritt der Gerinnung werden die Ca-Salze verfügbar gemacht. In dem Maße, in dem die Ca-Salze sich ansammeln, fällt die zur Herbeiführung der Metakaseïnrk. notwendige Temperatur, bis die Gerinnung bei 40° plötzlich eintritt. *Rh.*

Th. Bokorny. Nochmals über den Einfluß einiger Substanzen auf die Milchgerinnung [2]). — Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen [3]) fand Vf., daß ein Zusatz von 0,1 Proz. Zimtsäure die Gerinnung der *Milch* stark verzögerte, von 0,2 bis 0,4 Proz. sie verhinderte. 0,5 Proz. o-Kresol verzögerte, 0,5 Proz. p-Kresol verhinderte die Gerinnung. 0,25 Proz. Natriumbenzoat verzögert, 0,5 Proz. verhindert, 0,5 bis 1 Proz. Alaun verzögern, 0,2 bis 1 Proz. Borsäure verzögern, 5 bis 15 Proz. A. verzögern, 20 Proz. A. verhindern die Gerinnung. *Rh.*

Utz. Beiträge zur Kenntnis der spontanen Gerinnung der Milch [4]). — Bei der spontanen Gerinnung der Milch entsteht aus noch nicht aufgeklärten Gründen bald reine d-Milchsäure, bald inaktive Säure oder auch ein Gemisch der beiden Formen, wie schon Kozai [5]) festgestellt hat. Die Temperatur spielt hierbei keine Rolle, wenn sie auch auf die Dauer der Gärung von Einfluß ist. Von den Erregern der spontanen Milchgerinnung treten am häufigsten das Bacterium acidi lactici, das d-Milchsäure, und dann in zweiter Linie der Bacillus acidi levolactici, der l-Milchsäure bildet, auf. Der vom Vf. isolierte, d-Milchsäure bildende Bacillus erwies sich identisch mit dem von Hüppe, Günther und Thierfelder, Leichmann, Clauss und Kozai beschriebenen, während

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **29**, 157; **32**, 145; JB. f. 1879, S. 959; f. 1881, S. 1072. — [2]) Milchzeit. **33**, 97—98; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1165. — [3]) Milchzeit. **27**, 769; JB. f. 1899, S. 1136. — [4]) Centralbl. Bakter. u. Parasitenk. [2] **11**, 600—631, 733—739; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1367. — [5]) Zeitschr. Hygiene **31**, 370; JB. f. 1899, S. 1136.

der l-Milchsäurebildner dem von Clauss und Kozai, und wohl auch dem von Schardinger aufgefundenen Bac. acidi levolactici zu entsprechen scheint. *Rh.*

M. Balló. Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch[1]). — Man filtriert die *Milch*, ohne sie vorher absetzen zu lassen, durch ein Filter aus feinster Müllergaze Nr. 18 oder 20 (Dufour) und behandelt den Filterrückstand mit W., A. und Ä. und bestimmt sein Gew. wie beim Renkschen Verfahren. Zum Vergleich wurden reine Milchproben mit getrocknetem Kuhdünger versetzt und 92 bis 96 Proz. des Schmutzgehaltes nachgewiesen. Bei 502 Budapester Milchproben erschienen 37 Proben augenscheinlich als verschmutzt und enthielten 6,9 bis 110,5 (im Mittel 27,0) mg Schmutz im Liter. *Rh.*

L. Barthe. Beobachtungen über die Kryoskopie der Frauenmilch[2]). — Vf. hat die Beobachtung von Winter bestätigt gefunden, daß der Erstarrungspunkt einer *Frauenmilch* unabhängig von dem Werte ihrer Bestandteile ist. Aber aus der kryoskopischen Untersuchung einer Frauenmilch einen diagnostischen Schluß auf den Gesundheitszustand einer Frau zu ziehen, wie Guiraud und Lasserre es vorgeschlagen, erscheint kaum aussichtsreich. Vf. hat im Jahre 1903 folgende Erstarrungspunkte von Frauenmilch beobachtet: I. 0,59 bis 0,61^0 bei gesunden Frauen (5), 8 Tage bzw. 10 bis 21 Monate nach dem Geburtsakt, II. 0,56 bis 0,59^0 bei einer an Grippe erkrankten Frau, 3 Monate nach dem Geburtsakt, III. 0,58^0 bei einer syphilitischen Frau, 8 Tage und IV. 0,58^0 bei einer tuberkulösen Frau, 12 Tage nach dem Geburtsakt. *Rh.*

P. Buttenberg und F. Tetzner. Ein Beitrag zur Kenntnis der Ziegenmilch[3]). — *Ziegenmilch* steht in ihrer Zus. sehr nahe der Kuhmilch, so daß bei ihrer Beurteilung die Werte für letztere benutzt zu werden pflegen. Bei 8 tägiger Beobachtung von 5 Ziegen auf der Hamburger Milchausstellung im Mai 1903 fanden Vff. ziemlich starke Schwankungen in der Zus. der Milch der einzelnen Tiere. Für die Mischmilch berechnete sich a) in der Morgenmilch der Fettgehalt zu 2,86 bis 3,25 (Mittel 3,04) und die fettfreie Trockensubstanz zu 8,03 bis 8,33 (Mittel 8,15) und b) in der Abendmilch zu 3,58 bis 3,8 (Mittel 3,67) bzw. 8,05 bis 8,32 (Mittel 8,19) Proz. Während der Fettgehalt innerhalb der bei Kuhmilch angegebenen Grenzen sich bewegt, ist der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz höher und würde bei Kuhmilch bereits den Verdacht einer Wässerung erregen. *Rh.*

Richard Windisch. Beiträge zur Kenntnis der Büffelmilch[4]). — Nach den bisher bekannt gewordenen Analysen besitzt *Büffelmilch* im Durchschnitt D. 1,033, Trockensubstanz 17,72 Proz., N-Substanz 4,81 Proz., Fett 7,66 Proz., Milchzucker 4,52 Proz. und Asche 0,82 Proz. [Vgl. auch Ujhelyi][5]). Vf. fand bei der Untersuchung der Milch von 3 Büffelkühen in den Monaten Juli und August etwa 5 Wochen lang a) für Morgenmilch $D.^{17}$ 1,0284 bis 1,0356 (Mittel 1,03105), $D.^{17}$ des

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 7, 101—102; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1177. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 355—357. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 270—272. — [4]) Daselbst 8, 273—278; vgl. auch JB. f. 1903, S. 911. — [5]) JB. f. 1903, S. 911.

Serums 1,029 bis 1,0344 (Mittel 1,0319), Fett 5,65 bis 10,28 Proz. (Mittel 9,25 Proz.), Asche 0,705 bis 0,893 Proz. (Mittel 0,775 Proz.) und b) für Abendmilch $D.^{17}$ 1,0229 bis 1,0398 (Mittel 1,03265), $D.^{17}$ des Serums 1,03 bis 1,0351 (Mittel 1,0325), Fett 4,9 bis 10,63 Proz. (Mittel 7,75 Proz.), Asche 0,754 bis 1,041 Proz. (Mittel 0,831 Proz.). *Rh.*

A. Kraus und Max Müller. Untersuchungen über den Einfluß der Herstellung, Verpackung und des Kochsalzgehaltes der Butter auf ihre Haltbarkeit mit besonderer Berücksichtigung des Versands in die Tropen [1]). — Für die Haltbarkeit von Dauerbutter ist die Höhe des Kochsalzgehaltes nicht ausschlaggebend. Butter ohne Kochsalzzusatz hält sich sehr schwierig. Ein wesentlicher Unterschied in der Haltbarkeit der mit 3 oder 5 Proz. Kochsalz versetzten Proben war nicht zu beobachten. Ein Kochsalzzusatz von 6 oder 10 Proz. beeinträchtigt die Haltbarkeit der Butter. Von wesentlichem Einfluß auf die Haltbarkeit von Dauerbutter ist die sorgsame Herstellung derselben. Sie geschieht am besten unter Verwendung von zweimal bei 94 bis 96° pasteurisiertem, saurem Rahm. Vor dem zweiten Pasteurisieren ist der Rahm in verschlossenem, sterilisiertem Gefäß bei Zimmertemperatur 24 Stunden aufzubewahren. Wesentlich ist ferner ein schnelles Abkühlen des Rahmes auf 6 bis 8°, Butterung bei niedriger Temperatur und peinlichste Sauberkeit im ganzen Betriebe. Die haltbarste Dauerbutter wurde aus zweimal pasteurisiertem, saurem Rahm unter Anwendung von Reinkulturen und unter Zusatz von 3 Proz. Kochsalz dargestellt, wobei 2,2 Proz. in der fertigen Butter verblieben. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellte Dauerbutter war auch bei einem 12 Proz. übersteigenden Wassergehalt haltbar. — Die geeignetsten Verpackungsgefäße für Dauerbutter sind luftdicht verschlossene Glasbüchsen. Die Lagerung der Butter im Kühl- oder Eisraum des Schiffes ist für ihre Konservierung von großem Wert. Die Tatsache, daß der Säuregrad einer Butter einen Rückschluß auf die Qualität derselben ohne weiteres nicht gestattet, hat durch die Versuche eine erneute Bestätigung gefunden. — Mit dem Versand von Butterschmalz in die Tropen sind nachstehende Erfahrungen gemacht worden: Aus zweimal pasteurisiertem, saurem Rahm hergestelltes Butterschmalz ist in geeigneter Verpackung lange Zeit haltbar. Butterschmalz ist für den Versand in die Tropen deswegen sehr geeignet, weil sich aus demselben auf einfache Weise in kurzer Zeit Butter zurückbilden läßt. Als Versandgefäße für Butterschmalz sind luftdicht verschlossene Flaschen in der Form von Weinflaschen aus dunkelbraunem Glas zu empfehlen. Die Haltbarkeit des Butterschmalzes wird durch die Lagerung im Kühlraum des Schiffes erhöht. Aus von der Tropenreise zurückkommenden Butterschmalzproben wurde einwandfreie Tafelbutter hergestellt. — Ein Anhang enthält noch die gesetzlichen Bestimmungen betreffend die Zus. der Butter. *Rh.*

Taylors Absorptionsprozeß zur Butterbereitung [2]). — Die Arbeit enthält den Bericht einer Kommission, ernannt zur Prüfung der Erfindung von Charles M. Taylor jr. Die Erfindung besteht darin, daß die Fettteilchen, von der wäss. Lsg. der Proteïde, Zucker und anorganischen

[1]) Arbb. Kais. Ges.-Amt 22, 235—292. — [2]) J. Frankl. Inst. 158, 233—235.

Salze durch Absorption derselben mittels geeigneten Papiers befreit, auf der Oberfläche verbleiben und so leicht gewonnen werden können. Die Kommission kommt zu dem Ergebnis, daß die nach Taylors Verfahren erhältliche Butter durchaus den an eine gute Butter zu stellenden Anforderungen entspricht. *Rh.*

Thomas Edward Thorpe. Die gegenseitige Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Kriterien bei der Analyse von Butterfett[1]). — Um die Beziehungen aufzuklären, die zwischen äußeren Bedingungen (Klima, Art der Ernährung usw.), andererseits der Individualität der Kuh und der Zus. der *Butter* bestehen, hat Vf. 357 Proben bekannten Ursprungs näher untersucht. Bestimmt wurden: die Reichert-Wollnysche Zahl, relative D., Verseifungszahl, Refraktometerzahl im Zeißschen App. bei 45°, das Verhältnis der l. zu den unl. Fettsäuren, ihr mittleres Molekulargew. Aus den tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Resultaten ist zu ersehen, daß die relative D. des Butterfettes mit der Reichert-Wollnyschen Zahl fast direkt proportional ansteigt, während die Verseifungszahl sich umgekehrt gegenüber diesen beiden Werten verhält. Ebenso nimmt die Zeißsche Refraktometerzahl mit Ansteigen der Reichert-Wollnyschen ab, aber auch nicht in regelmäßiger Weise. Einem niedrigeren Verhältnis von flüchtigen Säuren im Butterfett entspricht im allgemeinen ein höherer Proz.-Gehalt an Ölsäure, eine größere Menge unl. Säuren und ein höheres mittleres Molekulargew. derselben. *Rh.*

A. Quartaroli. Neue Methode zur Unterscheidung natürlicher Butter von künstlicher[2]). — Vf. empfieht, zum kryoskopischen Nachweis von Verfälschungen der *Butter* folgendermaßen zu verfahren: Etwa 30 g der Probe werden in einer gut getrockneten Porzellanschale bei 60° geschmolzen, durch ein getrocknetes Filter filtriert, 5 bis 6 ccm des Filtrats mit Essigsäure bis fast zur Marke 50 aufgefüllt, 24 Stunden hermetisch verschlossen stehen gelassen, rasch filtriert und dann sogleich im Beckmannschen App. kryoskopisch untersucht. Reine Butter ergab dabei a) frisch eine Erniedrigung von 0,54 bis 0,57°, b) nach 20 Tagen eine solche von 0,52 bis 0,53°, Margarine eine Erniedrigung von 0,17 bis 0,20°. Bei Ggw. von Margarine — selbst von nur 10 Proz. — in Butter betrug die Erniedrigung 0,30 bis 0,40°, so daß man auf diesem Wege, allerdings nicht quantitativ, Verfälschungen von Butter nachweisen kann. Für Öle kommt das kryoskopische Verfahren nicht in Betracht, da man zu ihrer Erkennung einfachere Methoden besitzt. Olivenöl ergab eine Erniedrigung von 0,26 bis 0,31°, Sesamöl 0,29°, Leinöl 0,64 bis 0,78°, Cottonöl 0,27 bis 0,29°, Kolzaöl 0,16° und Maisöl 0,22°. *Rh.*

L. Hoton. Die Lösungen von Essigsäure und Glyceriden[3]). — Butter, verschiedene Fette und Gemische von Butter mit diesen wurden (5 g) mit 99,25%iger Essigsäure, $D.^{15}$ 1,057, auf 60° erwärmt, die sich abscheidende untere Schicht bei 70° verdampft und vom Rückstand das Gew. und die kritische Lösungstemperatur in A. und Essigsäure be-

---

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 248—256. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **37**, 18—23. — [3]) Bull. de la Soc. chim. de Belgique **18**, 147—165; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 739.

stimmt. Die zurückgebliebene ursprüngliche Substanz wurde noch einmal in gleicher Weise mit Essigsäure behandelt und das Gew. des Rückstandes, sowie seine Lösungstemperatur ermittelt. Die tabellarisch wiedergegebenen Resultate sollen zur Beurteilung der Reinheit einer Butter herangezogen werden. *Rh.*

Ferdinand Jean. Fluornatrium als Konservierungsmittel für Butter [1]). — Fluornatrium ist ein starkes Gift für Mikroorganismen, ohne auf Fermente und diastatische Prozesse selbst in 1 %iger Lsg. schädlich zu wirken. So zeigten z. B. Trypsin, Invertin, Pankreassaft u. dgl. auch in 1 %iger Fluornatriumlsg. ein ganz normales Verhalten. Da nun zur Konservierung von *Butter* 0,01 bis 0,015 Proz. Fluornatrium genügen, und bei einem täglichen Verbrauch von 60 g Butter nur 6 mg Fluornatrium in den Magen gelangen würden, die schon durch 4 mg Kalk in das völlig unschädliche Fluorcalcium übergeführt würden, so tritt Vf. für die Zulassung von Fluornatrium zur Konservierung von Butter ein. *Rh.*

A. Leys. Verfahren zum Nachweis von Fluoriden und anderen antiseptischen Mitteln in der Butter [2]). — Vf. gibt die folgende im *Pariser städtischen Laboratorium* benutzte Methode an: Man schmilzt 150 bis 200 g *Butter* in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, dekantiert nach 3 bis 4 Stunden und fügt zu dem Schmelzwasser in der noch w. Schale 30 bis 35 ccm einer sd. 2 %igen Pikrinsäurelsg. Am anderen Morgen filtriert man die wäss. Schicht und erwärmt das klare, gelb gefärbte Filtrat nach Zusatz einiger Tropfen einer Calciumsalzlsg., worauf bei Ggw. von *Fluoriden* ein Niederschlag oder eine Trübung entsteht. Zur Bestätigung verascht man noch den Verdampfungsrückstand der wäss. Lsg. und stellt die Fluorsiliciumrk. an. — Auf Alkalifluoborate und -fluosilikate prüft man in gleicher Weise die Butter. — Zu beachten ist, daß man bei einer an Kaseïn und damit an Kalkphosphaten sehr reichen Butter nur durch direkte Prüfung der Asche auf Fluorsilicium die Ggw. von Fluoriden nachweisen kann. Zur Fällung der gelösten Fluoride benutzt Vf. eine *Citrophosphatlsg.*, bereitet in der Weise, daß eine sd. wäss. Lsg. von 10 g Citronensäure mit gefälltem Kalkphosphat versetzt, bis dieser sich nicht mehr löst, dann filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt wird. Zur Konservierung dieser nicht sehr haltbaren Lsg. fügt man einige Tropfen Formol hinzu. Behufs Prüfung auf Fluor erwärmt man alsdann 10 ccm der betreffenden Butterschmalzlsg. mit 1 ccm der Citrophosphatlsg. — Die Ggw. von *Phenolen* erkennt man in der Butterschmalzlsg. mit einem Tropfen einer Eisenchloridlsg. (Braunfärbung). — Auf *Borsäure* kann man direkt die mit Pikrinsäure versetzte unfiltrierte Lsg. prüfen, indem man dieselbe auf dem Sandbade verdampft und die Flammenprüfung in üblicher Weise mit der Asche und Methylalkohol anstellt. *Rh.*

R. M. Bird. Die Bestimmung von Wasser in Substanzen, die nachträglich mit flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert werden sollen [3]). — Um in einer größeren Anzahl *Butterproben* möglichst schnell den Gehalt an W. und Fett bestimmen zu können und dabei die Unannehm-

---

[1]) Rev. intern. falsif. **16**, 159—161; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 472. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **19**, 238—243. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 818—827.

lichkeit zu vermeiden, die Butter aus der Trockenschale in das Extraktionsgefäß zu übertragen, hat Vf. einen App. konstruiert, der gestattet, 5 Bestimmungen zugleich auszuführen. Derselbe besteht aus einem cylinderförmigen Luftbad aus Metallblech, welchem mittels eines Gummibandes ein Deckel luftdicht aufsitzt. Der Deckel besitzt 5 kreisförmige Öffnungen, welche durch je einen einfach durchlochten Gummistopfen verschlossen werden. Jeder Stopfen trägt eine kurze rechtwinklig umgebogene Glasröhre (*a*) und geht somit durch den Deckel des Bades hindurch, so daß er mit dem unteren Ende in die obere Öffnung eines Gooch-Tiegels reicht, diesen durch festes Anliegen haltend. In $^2/_3$ Höhe des Bades ruht auf Stützen ein Drahtnetzgewebe, um beim Herausnehmen etwa abfallende Tiegel aufzufangen. Der Mantel des Bades besitzt in halber Höhe eine Öffnung zur Aufnahme eines Stopfens nebst Glasröhre (*b*), welche rechtwinklig umgebogen ist und mit ihrem anderen Ende bis auf die Bodenmitte des Bades reicht; daselbst ist es mit einem engmaschigen Drahtgewebe umgeben. Ferner sind durch den Deckel ebenfalls luftdicht ein Thermometer und ein Thermoregulator in das Bad eingelassen. Mit Hilfe einer Saugpumpe, die bei den Glasröhren (*a*) angesetzt wird, kann man einen starken Luftstrom durch die Glasröhre (*b*) einsaugen; derselbe durchströmt den ganzen App., wo er angewärmt wird, dann die Siebe der Gooch-Tiegel und tritt an den oberen Glasröhren (*a*) aus. Zur Ausführung der Bestimmung füllt man einen Gooch-Tiegel zu $^2/_3$ lose mit Asbest, der vorher sorgsam mit Ä. extrahiert worden ist, und bedeckt die Asbestschicht mit einer Wittschen Platte. Der Tiegel wird 5 Minuten im App. getrocknet und gewogen. Dann bringt man 1,5 g Butter mittels einer Pipette auf die Wittsche Platte und saugt 20 bis 30 Minuten lang einen starken Luftstrom durch, worauf der Tiegel wieder gewogen wird. Der Tiegel wird dann 30 bis 50 Minuten in einem Extraktionsapp. mit Ä. extrahiert, 5 Minuten lang in dem beschriebenen Luftbad getrocknet und wieder gewogen. Die Bestimmung geht schneller als die offizielle und ist mindestens ebenso genau. *Tl.*

A. Hesse. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Fettes in der Butter[1]). — Die Gottliebsche Methode läßt sich auch vorteilhaft zur Fettbestimmung in der *Butter* verwenden. 1,5 bis 2 g der gut durchgemischten Butter werden in einer etwa 3 cm langen, halbcylindrischen, durch Aufspalten einer dünnwandigen Glasröhre erhaltenen Wägeform abgewogen, in den Gottliebschen Schüttelcylinder geschoben, nach Zusatz von etwa 8 ccm heißem W. mit 1 ccm NH_3 und 10 ccm A. behufs Lsg. der Eiweißstoffe gut durchgemischt und nach erfolgter Abkühlung mit 25 ccm Ä. und dann mit 25 ccm P.Ä. von bekannten Eigenschaften durchgeschüttelt. Die klare Fettlsg. hebert man in ein Kölbchen ab, fügt nochmals 50 ccm Ä. hinzu, hebert wieder, ohne durchzuschütteln, ab, schüttelt darauf mit 50 ccm einer Mischung gleicher Teile Ä. + P.Ä. durch und fügt diese Lsg. nach richtigem Absetzen und Klarwerden zu den ersten beiden Abheberungen im Fettkölbchen, trocknet und wägt alsdann das vom Ä. befreite Fett. — Die untereinander gut übereinstimmenden Zahlen dieser Methode waren durchweg

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 673—675.

etwas höher als die Werte, die nach den zum Vergleich herangezogenen Methoden — durch Entfetten auf dem Filter bzw. berechnet aus der Differenz 100 — Nichtfett + W. — erhalten wurden. *Rh.*

Ed. Polenske. Eine neue Methode zur Bestimmung des Kokosfettes in der Butter[1]). — Die Methode beruht a) auf der Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl, b) auf der Bestimmung der „*neuen Butter-Zahl*" (n. B.-Z.), d. h. derjenigen Menge ungelöster flüchtiger Fettsäuren, die bei der Reichert-Meisslschen Zahl in das Destillat mit übergehen und sich im Kühlrohr und in der Vorlage vorfinden, und c) auf der Feststellung des Aggregatzustandes desjenigen Anteiles der ungelösten flüssigen Fettsäuren bei 15°, die sich während der Dest. auf der Oberfläche des Destillats ansammeln. Zur Bestimmung selbst werden 5 g klar filtriertes *Butterfett*, 20 g Glycerin und 2 ccm NaOH (1:1) über der Flamme in einem Jenaer 300 ccm-Kolben verseift, die Seife in 90 ccm vorher ausgekochtem W. gelöst, die völlig klare, fast farblose Lsg. — ranzige und vertalgte Fette sind von der Untersuchung auszuschließen — auf etwa 50° erwärmt und nach Zusatz von 50 ccm verd. H_2SO_4 (25 ccm H_2SO_4 in 1 l) und einer Messerspitze voll groben Bimssteinpulvers destilliert. Man reguliert die Flamme und die Kühlung so, daß das Destillat von 110 ccm in 19 bis 21 Minuten mit einer Temperatur von etwa 20 bis 23° erhalten wird. Man setzt das Destillat alsdann so tief 10 Minuten lang in W. von 15°, daß sich die 110-Marke etwa 3 cm unter der Oberfläche des W. befindet, und schüttelt nach 5 Minuten, damit die an der Oberfläche des Destillats schwimmenden Säuren an die Wandungen des Halses gelangen. Man stellt dann nach 10 Minuten fest, ob diese Säuren a) aus einer festen oder halbweichen, trüben, formlosen Masse oder b) aus klaren Öltropfen bestehen. Man mischt das Destillat in dem mit Glasstopfen verschlossenen Kolben durch 4- bis 5 maliges Umkehren desselben, filtriert und bestimmt im Filtrat desselben die Reichert-Meisslsche Zahl. Das Filter von 8 cm Durchmesser muß fest und glatt an den Trichterwandungen anliegen. Nach dem Filtrieren wird das Filter sofort dreimal mit je 15 ccm W. gewaschen, mit diesem Waschwasser Kühlrohr, Maßcylinder und Vorlage dreimal nachgespült, bis die zuletzt abfiltrierenden 10 ccm durch einen Tropfen $^1/_{10}$ n-$Ba(OH)_2$ neutralisiert werden, und wiederholt diese Operation noch dreimal mit je 15 ccm neutralem, 90 %igem A. Die in den vereinigten alkoh. Filtraten gelösten Fettsäuren werden mit Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$ n-$Ba(OH)_2$ bis zur Rötung titriert. Die Zahl der zur Neutralisation verbrauchten ccm $^1/_{10}$ n-$Ba(OH)_2$ stellt die der vorher gefundenen Reichert-Meisslschen Zahl entsprechende „*Neue Butter-Zahl*" der Butter dar. Aus den vom Vf. ermittelten Zahlenwerten geht hervor: a) Bei reinen Butterfetten erhöht sich die n. B.-Z. mit der ansteigenden Reichert-Meisslschen Zahl. Bei Reichert-Meisslschen Zahlen von 20 bis 30 liegt die n. B.-Z. innerhalb der Grenzen von nahezu 1,3 bis 3,0. b) Zusätze von Kokosfett erhöhen die n. B.-Z., und zwar 10 Proz. im Mittel um 1,0, 15 Proz. um 1,6 und 20 Proz. um 1,9. c) Die n. B.-Z. wird durch den Zusatz von 1 Proz. Kokosfett ungefähr

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 273—280; Arbb. Kais. Ges.-Amt 20, 545—558.

um 0,1 erhöht; bei Ggw. von mehr als 20 Proz. findet eine stärkere Erhöhung der n. B.-Z. statt. — Schon durch den Aggregatzustand der flüchtigen Säuren kann man auf die Ggw. von Kokosfett schließen, indem diese bei reiner Butter mehr oder weniger erstarren, bei Ggw. von Kokosfett (über 10 Proz.) dagegen nicht mehr erstarrende Öltropfen liefern, da Kokosfett große Mengen von Caprylsäureglyceriden enthält. — Für die qualitative Beurteilung stellt Vf. die miteinander korrespondierenden Reichert-Meisslschen Zahlen und n. B.-ZZ. tabellarisch zusammen. *Rh.*

A. Juckenack und R. Pasternack. Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung der Speisefette [1]). — Vff. warnen vor Überschätzung der Schnellmethoden und vor irrtümlicher Anwendung von Grenzzahlen. Die Verfälschungen von *Speisefetten* werden jetzt oft so raffiniert ausgeführt, daß man stets sämtliche Werte zur Analyse heranziehen und vergleichen muß. Bei normalen Butterfetten gibt die Verseifungszahl — 200 einen der Reichert-Meisslschen Zahl nahen Wert, dessen Schwankungen wischen + 4,25 und — 3,5 liegen. Bei Kokosfett beträgt dagegen diese Differenz etwa — 47. Butter mit normaler Refraktion kann trotzdem ein Kunstspeisefett, z. B. aus Kokosfett und Pflanzenölen, sein, doch wird Butter mit einer wesentlichen —-Refraktion kaum erhebliche Mengen von Margarine oder Schweinefett, oder mit einer wesentlichen +-Refraktion kaum solche von Kokosfett enthalten. Weitere Anhaltspunkte bietet die Bestimmung des mittleren Mol.-Gew. der flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren. Nach den bisherigen Erfahrungen beträgt das mittlere Mol.-Gew. a) der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren für Butter 95,0 bis 99,0 und für Kokosfett 130,0 bis 145,0, b) der nichtflüchtigen Fettsäuren für Butter 259,5 bis 261,0, für Kokosfett 208,5 bis 210,5, für Schweine-, Gänse-, Hammelfett und Margarine 271,5 bis 273,5, für Rindsfett 270,0 und für Sesam-, Oliven- und Baumwollsamenöl 279,0 bis 283,0. Vff. beschreiben Methoden zur Bestimmung des mittleren Mol.-Gew. der flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren, mittels deren sich noch 10 Proz. Kokosfett in Butter nachweisen lassen. Ferner wird in kokosfetthaltigen Fettgemischen stets eine höhere Reichert-Meisslsche Zahl gefunden, als nach der entsprechenden Zahl des reinen Kokosfettes zu erwarten ist. Die von Polenske [2]) angegebene „neue Butterzahl“ liefert nach vorläufigen Versuchen der Vff. gute Ergebnisse, doch ist die Verfälschung durch Kokosfett noch deutlicher durch die Bestimmung der mittleren Mol.-Geww. der nichtflüchtigen Fettsäuren nach der von Vff. beschriebenen Methode zu erkennen. *Rh.*

A. Olig und J. Tillmans. Über das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren holländischer Butter [3]). — Die aus importierter holländischer Milch von den Vff. selbst hergestellte *Butter* ergab ein mittleres Mol.-Gew. der nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 255,4 bis 271,6. Im Sommer liegt das mittlere Mol.-Gew. meist innerhalb der von Juckenack und Pasternack [4]) angegebenen Grenzen, im Herbst aber erhebt es sich über diese Zahlen. Jedenfalls aber kann

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 193—214. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 728—730. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat.

man nicht eine Butter auf Grund eines Mol.-Gew. von über 261 für verfälscht erklären. *Rh.*

Adalbert Segin. Über den Nachweis von Kokosfett in Butter[1]). — Versuche mit *Kokosfett*, *Palmin* und *Hammeltalg* ergaben, daß die flüchtigen wasserl. Fettsäuren des Kokosfettes sich viel rascher vermindern als die wasserunl. Selbst bei öfter wiederholtem Abdestillieren erhält man kein neutrales Destillat. Das mittlere Mol.-Gew. der im Kokosfett vorkommenden flüchtigen Säuren wurde zu 156, das der wasserl. zu 114 und der wasserunl. zu 163 gefunden. Danach bestehen die in W. l. flüchtigen Säuren des Kokosfettes vorzugsweise aus Capronsäure und die in W. unl. Säuren aus Caprinsäure. Der Phytosteringehalt wurde nach Bömer[2]) im Kokosfett im Mittel zu 0,15 Proz. gefunden, so daß man auf diesem Wege kaum weniger als 15 bis 20 Proz. Kokosfett in der Butter wird nachweisen können. Nach dem Verfahren von Vandam[3]) läßt sich auch in der vom Vf. verbesserten Arbeitsweise ein Kokosfettzusatz zur Butter von 10 bis 20 Proz. kaum nachweisen. Jedenfalls verdient aber das Verfahren den Vorzug vor der Reichert-Meisslschen, der Hüblschen und der Köttstorferschen Methode, da diese auch 30 und mehr Proz. Kokosfett nicht immer erkennen lassen. Am aussichtsreichsten erscheinen die neuesten Verfahren von Juckenack und Pasternack[4]) und von Polenske[4]). *Rh.*

Ferdinand Jean. Zum Nachweis von Kokosbutter in Kuhbutter und zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren[5]). — Zum Nachweis von *Kokosfett* in *Butter* benutzt Wauters das Verhältnis der flüchtigen, in W. l. und unl. Fettsäuren. Nach Vf. genügt es aber, nur die in W. l. Fettsäuren zu bestimmen, da die in W. unl. Fettsäuren unter der Einw. von Wasserdampf sich in flüchtige Fettsäuren zersetzen. Vf. beschreibt ein diesbezügliches Verfahren, bei dem man die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren in 200 ccm des Destillates erhält. Bei Kokosbutter wurden im ganzen 12,4 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge für die flüchtigen wasserl., 8,5 für die flüchtigen wasserunl. und 0,85 für die nichtflüchtigen wasserl. Fettsäuren verbraucht, bei reiner (französischer) Butter lauteten die bezüglichen Zahlen 30,4 bis 33, 0,55 bis 1,9 und 0,0 bis 0,45. Ein Zusatz von 10 Proz. Kokosfett ließ sich aber nach diesem Verfahren in Butter nicht erkennen, namentlich dann nicht, wenn gleichzeitig Margarine zugesetzt war. *Rh.*

Achille Muntz und Henri Coudon. Zum Nachweis der Verfälschung von Butter durch Kokosöl und seine verschiedenen Handelsformen[6]). — Reine *Butter* enthält an flüchtigen Fettsäuren, berechnet als Buttersäure, in Prozz. 4,9 bis 6,5 in W. l. und 1,7 bis 1,9 in W. unl. Säuren, die Öle enthalten 0,07 bis 0,08 flüchtige, in W. l. Fettsäuren, Margarine 0,06 bis 0,12, Schweineschmalz 0,08 und Kokosfett 2,3 bis 2,7 in W. l. und 8,9 bis 10,1 in W. unl. flüchtige Fettsäuren. Zum Nachweis von Kokosfett in Butter schm. man dieselbe bei 60°,

---

[1]) Arch. Pharm. 242, 441—450. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1, 532; 4, 865 (1901); JB. f. 1898, S. 1145. — [3]) Rev. intern. falsif. 15, 61 (1902). — [4]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [5]) Ann. Chim. anal. appliq. 8, 441—445; Ref. Chem. Centr. 75, I, 697—698. — [6]) Les Corps gras industriels 30, 307, 323—324, 338—339, 354—355, 370; 31, 2, 18, 34—35, 50—52, 66—67.

bringt die filtrierte flüssige, durch Rühren homogenisierte Probe in 2 bis 3 trockene Flaschen, die man verschlossen lichtgeschützt aufbewahrt. 10 g der geschmolzenen Butter werden mit 5 ccm konz. KOH mindestens 20 Min. durchgerührt, eine ebensolange Zeit im Trockenofen bei 70 bis 80° gehalten und dann mit 200 ccm destilliertem W. in einen Siedekolben gebracht. Nach Zusatz von 30 ccm H_3PO_4, D. 1,15, evakuiert man 10 bis 15 Min. in der Kälte und destilliert $1^1/_2$ Stdn., bis das Destillat genau 200 ccm beträgt. Am anderen Morgen titriert man die filtrierten, in W. l. Fettsäuren mit Kalkwasser und Phenolphtaleïn, vereinigt die im Kühlrohr, auf dem Filter usw. vorhandenen unl. flüchtigen Säuren durch Abspülen mit A. und titriert sie dann ebenfalls mit Kalkwasser. Das Verhältnis $\frac{\text{unl. Säuren}}{\text{l. Säuren}} \times 100$ stellt sich für reine Butter auf 10 bis 15, für Kokosöl auf 250 bis 280, so daß nach dieser Methode Kokosfett bis zu 10 Proz. in Butter selbst bei Ggw. von Margarine nachweisbar ist. *Rh.*

M. Siegfeld. Über den Nachweis von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe [1]). — Die Bömersche Vorschrift [2]) verdient den Vorzug vor den gemachten Abänderungsvorschlägen. Schon bei Zusatz von 10 Proz. Fremdfett läßt sich dasselbe in der Butter bei Anwendung von 50 g Substanz durch den Smp. des Phytosterinacetats nachweisen. Geringere Mengen von Kokosfett oder Margarine dürften kaum zur Verfälschung von Butter lohnend sein. *Rh.*

A. Kraus. Untersuchungen über die Haltbarkeit der Margarine mit besonderer Berücksichtigung des Versands in die Tropen [3]). — *Margarine* und *Magarineschmalz* sind bei geeigneter Aufbewahrung und Verpackung [4]) Monate hindurch haltbar. Zur Verpackung von Margarine für den Versand in die Tropen sind luftdicht verschlossene Glasgefäße oder auch gut verzinnte Blechdosen geeignet. Für den Versand von Margarineschmalz empfiehlt sich die Verwendung von luftdicht verschlossenen Flaschen. Die Lagerung im Kühlraum des Schiffes ist für die Frischerhaltung der Margarine unerläßlich. *Rh.*

Edward Russell und V. H. Kirkham. Notiz über einige physikalische Konstanten von Margarine [5]). — Margarineproben (15) ergaben Valentazahlen 62 bis 96, Reichertzahlen 0,9 bis 5, W. 9,7 bis 18,7, Refraktometerzahlen im Butterrefraktometer + 2,7 bis 9,4 und im Oleorefraktometer — 4 bis 22, sowie Jodzahlen von 48,5 bis 79,8, zeigten danach höchst verschiedene Zus. und enthielten verhältnismäßig große Mengen Pflanzenöl. Vff. treten dafür ein, den Begriff Margarine dahin festzulegen, daß unter Margarine nur Oleomargarine zu verstehen ist, die nicht mehr als je 10 Proz. W., Butterfett und Pflanzenöl enthalten darf. In der Diskussion wird betont, daß unter Margarine jede Nachahmung von Butter, gleichviel welcher Zus., zu verstehen ist. *Rh.*

G. Fendler. Über die Zusammensetzung einiger als Margarinezusätze empfohlener Präparate [6]). — Um der *Margarine* beim Braten

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 577—585. — [2]) Daselbst 1, 532; 4, 865; JB. f. 1898, S. 1145. — [3]) Arbb. Kais. Ges.-Amt 22, 293—298. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 1049. — [5]) Analyst 29, 206—208. — [6]) Apoth.-Zeitg. 19, 835—836; vgl. auch JB. f. 1903, S. 915.

die Eigenschaft der Naturbutter zu verleihen, d. h. Bräunung zu erzielen, ist ein Zusatz kleiner Mengen Eigelb empfohlen worden, dessen wirksamer Bestandteil nach Vf. das Lecithin ist. Vf. teilt die Analysen von verschiedenen lecithinhaltigen Zusätzen mit, die gewisse Fabriken für ihre Margarine verwenden. *Tr.*

G. Fendler. Kokosfettmargarine [1]). — Vf. teilt mit, daß neuerdings *Margarine* in den Handel kommt, die ausschließlich aus Kokosfett besteht, W., Kochsalz, Eigelb enthält und ein butterähnliches, streichbares Gemisch bildet. Vf. hat ein solches im Handel mit dem Namen Ankera bezeichnetes Prod. analysiert und schließt aus den Ergebnissen seiner Analyse, daß Ankera aus Kokosfett besteht, das mit etwa 10 Proz. einer wäss., zuckerhaltigen Fl. (vermutlich Milch) unter Zusatz von Eigelb und $NaCl$ emulgiert und mittels eines HCl rötenden Farbstoffes gelb gefärbt ist. Das Prod. unterscheidet sich von gewöhnlicher Butter durch seine Härte. Nach Ansicht des Vfs. ist dieses Prod. wie ähnliche Fabrikate als Margarine anzusehen und müssen solche Prodd. auch den Margarinegesetzen entsprechen. *Tr.*

Lucius L. van Slyke und Edwin B. Hart. Die chemischen Veränderungen bei der Käsereifung unter verschiedenen Bedingungen [2]). — Die im Anschluß an frühere Untersuchungen angestellten Versuche [3]) ergaben hinsichtlich a) der Zeit: unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Bildung von in W. l. N-Verbb. mit dem Alter des Käses zunächst schneller, dann langsamer zu; b) der Temperatur: die Zunahme an l. N-Verbb. steigt ziemlich genau proportional der Temperatur; c) des Wassergehaltes: bei wasserreicherem Käse entstehen mehr l. N-Verbb. als in wasserärmerem; d) der Größe: größere Käse, die ihren Wassergehalt weniger schnell verlieren, bilden mehr l. N-Verbb. als kleinere; e) des Salzgehaltes: salzreichere Käse geben langsamer l. N-Verbb. als salzärmere, wohl einmal infolge direkten verzögernden Einflusses des Salzes auf die aktiven Reifungsagenzien und ferner indirekt durch Verminderung des Feuchtigkeitsgehaltes; f) des Labes: größere Mengen von Labextrakt erhöhen unter gleichen Bedingungen in einer bestimmten Zeit die Menge der l. N-Verbb., wie besonders die von Paranuclein, Caseosen und Peptonen; g) der Säure: dieselbe scheint bei normalem Käsereifungsprozeß von wesentlichem Einfluß auf die Bildung von in W. l. N-Verbb. zu sein. — Bei der Käsereifung wird wahrscheinlich das Eiweißmol. zuerst in p-Nucleïn und Caseosen oder ähnliche Verbb. gespalten, und aus einer oder beiden Klassen dieser Verbb. entstehen Peptone. Die Menge dieser Übergangsprodd. hängt von den Reifungsbedingungen ab, sie wird z. B. größer bei niedriger Temperatur als bei höherer sein, bei der sie leichter in andere Formen übergehen. Von den Endprodd. entstehen die Amidoverbb. wohl durch Proteolyse von Peptonen, das Ammoniak durch Zers. von Amiden. Die in Form der wasserl. Verbb. sich anreichernden Gärungsprodd. üben einen hemmenden Einfluß auf die Gärungserreger aus, und zwar die Endprodd., die Amidoverbb. und NH_3 in stärkerem Grade als die anderen in W. l. N-Verbb. Dadurch erklärt sich wohl auch die Abnahme der Schnellig-

[1]) Apoth.-Zeitg. **19**, 937—938. — [2]) Amer. Chem. J. **31**, 45—61. — [3]) New York Agric. Exp. Stat. **214**, 53; **215**, 81; **219**, 204; JB. f. 1903, S. 915 f.

keit der Bildung in W. l. Verbb. mit dem Alter des Käses. Feuchtigkeit wirkt dadurch günstig, daß sie einmal die Aktivität der Reifungsfermente begünstigt und ferner auch die Gärungsprodd. verd., d. h. ihren ungünstigen Einfluß vermindert. *Rh.*

Lucius L. van Slyke und Edwin B. Hart. Studie über die künstliche Verdauung einiger Kaseïn- und Parakaseïnverbindungen, die sich im Bauern- und Cheddarkäse finden [1]). — Die Ergebnisse dieser Arbeit sind im vorstehenden Referat bereits enthalten. *Rh.*

Lindet, Louis Ammann und Houdet. Über die fortschreitende Reifung der Käse [2]). — Versuche mit Camembert-, Port-Salut- und Schweizerkäse ergaben: 1. Die Umwandlung des Kaseïns in l. N-Verbb. und dieser letzteren in NH_3- und Ammoniakverbb. geht allmählich vor sich. Sie steigt beim Camembert von 8,1 Proz. des Gesamtstickstoffs an l. N in etwa 4 Wochen auf 86,1 Proz., dagegen beim Port-Salut in etwa 6 Wochen von 5,9 auf 20,2 und beim Schweizerkäse in fast 3 Monaten sogar nur von 3,7 auf 15,1. 2. Das Löslichwerden des Kaseïns hängt von dem Wassergehalt der Pasten ab; die inneren Schichten sind immer feuchter als die äußeren, z. B. enthielten die letzteren beim Camembert 48,7, beim Schweizer 30,1, die inneren Schichten 53,3 bzw. 37,4 Proz. W., und in diesen wird auch das Kaseïn hauptsächlich l. gemacht. 3. Das Löslichwerden des Kaseïns geht schneller in den ammoniakalischen Pasten (Camembert), als in den sauren Pasten (Schweizerkäse) vor sich. Ein sofort nach seiner Darst. in NH_3 geworfener Schweizerkäse nahm ein schnelleres Reifen an. 4. Bei einem reifen Camembertkäse verteilt sich das l. gewordene Kaseïn proportional dem Wassergehalt und bildet durch Diffusion eine Lsg. gleicher Konzentration. 5. Der schleimige Zustand, den der Schweizerkäse in W. von 45 bis 50° annimmt, rührt nicht von einer Veränderung des Kaseïns, sondern nur von der vorhandenen Säure her, auf Zusatz von NH_3 hört dieser Zustand auf, wie andererseits der alkalische Camembert durch Milchsäurezusatz schleimig wird. 6. Die Bildung von NH_3 geht nicht proportional dem Löslichwerden des Kaseïns, sie ist beim Camembert weit größer als bei den beiden anderen Käsearten. Je mehr NH_3 vorhanden, um so weniger Kaseïn läßt sich durch Erwärmen oder fällende Reagenzien nachweisen. 7. Camembert enthält auch zum Beginn des Reifens keine Milchsäure, sondern Buttersäure (herrührend von der Umwandlung der Lactose), deren Menge während der Reifung konstant (0,07 bis 0,09 Proz.) bleibt. 8. Beim Reifen des Schweizerkäses entstehen in regelmäßig ansteigender Menge flüchtige Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure und die ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtige Milchsäure. 9. Die Bildung dieser flüchtigen Säuren geht parallel mit der Bildung von NH_3, d. h. mit dem Zerfall des Kaseïns. 10. Das Fett nimmt an dem Reifungsprozeß keinen Anteil, denn z. B. ein mit völlig entrahmter Milch hergestellter Schweizerkäse ergab ebensoviel flüchtige Fettsäuren wie ein echter fetthaltiger. *Rh.*

E. Winterstein. Über einige Bestandteile des Emmentaler Käses. II. Mitteilung [3]). — Als Material diente für die Untersuchungen

---

[1]) Amer. Chem. J. **32**, 154—164. — [2]) Compt. rend. **138**, 1640—1643. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 485—504.

ein etwa 3 Monate alter abnormer Käse, sog. Preßlerkäse. Die durch Abschaben von der Rinde befreite, getrocknete und zu einer krümeligen Masse zerkleinerte Probe wird nach längerem Liegen bei 18° mit P. Ä. oder einem Gemisch von P. Ä. und wenig verd. HCl im Perkolator extrahiert, mit Ä. völlig entfettet, der hierbei verbleibende Rückstand, der lufttrocken eine weiße pulverige Masse darstellt, wiederholt mit W. extrahiert und aus dem Rückstande das *Caseoglutin* in der früher [1]) beschriebenen Weise isoliert. Aus dem wäss. Extrakt wurde ein Eiweißprod., Tyroalbumin genannt, abgeschieden, ferner durch Fällen mit Bleiessig und Zers. des Niederschlages Bernsteinsäure und Citronensäure, sowie durch Phosphorwolframsäure ein α-Pepton, unl. in A., und ein β-Pepton, l. in A., nachgewiesen. Als primäre Spaltungsprodd. der in der frischen Käsemasse enthaltenen Eiweißstoffe sind Glycocoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Pyrrolidincarbonsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tryptophan, Histidin und Lysin anzusehen; die Quantität der einzelnen Spaltungsprodd. scheint eine wechselnde zu sein. Außerdem finden sich aber noch einfachere N-Verbb., wie Tetramethylendiamin, Guanidin, Pentamethylendiamin und NH_3, ferner auch Nucleïnbasen und Cholin. *Rh.*

J. B. Nagelvoort. Ein Beitrag zur Käseuntersuchung [2]). — Die mittels eines Käsebohrers erhaltene, über Eisendrahtnetz zerriebene Käseprobe (1 bis 2 g bei fettem, 5 g bei magerem Käse) wird mit einem Spatel gleichmäßig über ausgeglühten Sand verteilt, der sich in feiner Schicht auf einem Uhrglase von etwa 7,5 cm Durchmesser befindet. Die gewogene Probe trocknet man auf dem Uhrglase mit dem Glasstabe zunächst 1 Std. in einem Trockenofen bei 40°, dann, nachdem man etwa gebildete Käse- oder Sandklümpchen zerdrückt hat, noch 1 Std. in einem anderen Trockenofen bei 60° und schließlich 10 bis 15 Min. bei 100°. Nach dem Erkalten im Exsiccator findet man durch Wägen den Wassergehalt des Käses. Zur Bestimmung des Fettgehaltes schüttelt man den so getrockneten Käse mit dem Sand in einem 50 ccm-Cylinder wiederholt mit P. Ä. vom Sdp. 40° tüchtig durch und wägt den P. Ä.-Rückstand. *Rh.*

M. Siegfeld. Über die Fettbestimmung im Käse [3]). — Die Extraktionsmethode erfordert eine sehr sorgfältige Verreibung des Käses mit Seesand, die nach 6stündiger Extraktion wiederholt werden muß. Alsdann wurden in 2 bis 3 Stdn. noch 0,13 bis 0,57 Proz. Fett extrahiert. Bei Magermilchkäse erhält man aber auch so noch zu niedrige Resultate. — Die HCl-Methode führt Vf. in der Weise aus, daß er 3 bis 5 g Käse in 10 ccm HCl, D. 1,125, unter Erhitzen löst, die Fl. in einem Gottlieb-Cylinder mit 25 ccm Ä. durchschüttelt, diese Operation nach Zusatz von 25 ccm P. Ä. wiederholt, nach 2stündigem Stehen die Ätherfettlsg. bis auf etwa 2 ccm abhebert und nach nochmaligem Durchschütteln mit 25 ccm Ä. + P. Ä. wieder abhebert. In dieser Ausführungsform liefert die Methode zuverlässige Zahlen. — Das Gerbersche Verfahren gibt mit der vorgeschriebenen Korrektur von 0,5 Proz. zu hohe

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 36, 28 (1902). — [2]) Pharm. Weekblad 41, 289—295; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1234. — [3]) Milchzeit. 33, 289—292; Ref. Chem. Centr. 75, II, 157.

Werte. Zweckmäßiger führt man dasselbe folgendermaßen aus: 5 g Käse werden etwa 2 Min. über freier Flamme mit 10 bis 12 ccm H_2SO_4, D. 1,5, erhitzt, in einen Butyrometer übergespült, so viel H_2SO_4 hinzugegeben, daß diese bis zur Mitte der Skala reicht, dann mit 1 ccm Amylalkohol versetzt, gut durchgeschüttelt, auf 60 bis 70° erwärmt und 5 bis 6 Min. zentrifugiert. Man liest den unteren Meniskus ab ohne jede Korrektur. Bei Magerkäse ist ein genaues Ablesen unmöglich. Für die Praxis empfiehlt Vf., der die bisher erschienenen Arbeiten über Käseuntersuchungen zusammenstellt, die H Cl-Methode. *Rh.*

P. Wieske. Verbesserte Fettbestimmungsmethode für Käse mit Dr. N. Gerbers Acidbutyrometrie[1]). — Die von Siegfeld[2]) angegebene Abänderung des Gerberschen Verfahrens zur Fettbestimmung im Käse ist für die Molkereipraxis zu umständlich. Einfacher ist es, etwa 4 bis 5 g Käse im 5 ccm-Becherchen mit Gummistopfen in das am verengten Hals verschlossene Produktenbutyrometer zu entleeren und in dasselbe von oben verd. H_2SO_4, D. etwa 1,5, bis zum Skalenteile 60 einzugießen. Man stellt das verschlossene Butyrometer in ein 70 bis 80° heißes Wasserbad, schüttelt nach 15 Min. kräftig durch, setzt nach eingetretener völliger Lsg. bei 60° Amylalkohol hinzu und mischt gründlich durch. Im übrigen verfährt man wie früher, liest den unteren Meniskus ab und bringt bei Fettkäse eine Korrektur von — $^1/_2$ Proz., bei halbfettem Käse von — $^1/_4$ Proz. an. Wenn die Lsg. des Käses mit H_2SO_4, D. 1,5, zu langsam vor sich geht, setzt man 1 oder mehrere Cubikcentimeter Säure, D. 1,82, zu. *Rh.*

M. Siegfeld. Über die Fettbestimmung im Käse nach Gerbers Methode[3]). — Die vom Vf. vorgeschlagene Abänderung des Gerberschen Verfahrens ist von Wieske[4]) für zu umständlich für die Molkereipraxis erklärt worden. Nach Vf. sollte die Fettbestimmung im Käse Laien überhaupt nicht überlassen werden. Geht man von 2,5 g Substanz aus, so läßt sich das gewöhnliche Milchbutyrometer verwenden. Da sich die Angaben der Skala desselben auf 11 ccm Milch, im Mittel = 11,33 g Substanz, beziehen, so ist eine Umrechnung nach der Formel $f = p \cdot 11{,}33/k$ vorzunehmen, worin f den prozentischen Fettgehalt des Käses, p die an der Skala abgelesenen Prozz. und k die abgewogene Käsemenge bedeuten. Vor H_2SO_4 verdient H Cl, D. 1,124, den Vorzug, die bei überreifem Käse überhaupt allein anwendbar ist und leichter die Ablesung ermöglicht. Bei stark zers. Käsesorten versagt die Gerbersche Methode gänzlich, während die gewichtsanalytische Fettbestimmung nach der H Cl-Methode leicht ausführbar bleibt. *Rh.*

H. L. Visser. Fettbestimmung in Käse und Futtermitteln[5]). — Die gebräuchliche Ätherextraktionsmethode ergibt meist zu niedrige Resultate; zuverlässiger ist die Gerbersche und die Bondzynskische Methode. Letztere läßt sich bei Futtermitteln nur dann ohne weiteres verwenden, wenn dieselben sich in Salzsäure fast vollständig lösen. Anderenfalls erwärmt man 5 bis 10 g der Substanz in einem mit einem

[1]) Milchzeit. 33, 353—354; Ref. Chem. Centr. 75, II, 157—158. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Milchzeit. 33, 433—435; Ref. Chem. Centr. 75, II, 737—738. — [4]) Vgl. das vorangehende Ref. — [5]) Chem. Weekblad 1. 424—431; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1538.

Uhrglase bedeckten Becherglase etwa 1/2 Std. mit 100 ccm 10 %iger Salzsäure, saugt die abgekühlte, mit W. verd. Fl. ab, wäscht die zurückbleibende Masse mit W. bis zur neutralen Rk., bringt Filter nebst Rückstand in eine Papierhülse, die man nach dem Trocknen in üblicher Weise extrahiert. *Rh.*

B. Sjollema. Fettbestimmung im Käse[1]). — Die handelsübliche Methode der Ätherextraktion des bei 100° getrockneten *Käses* ergibt zu niedrige Zahlen, da infolge Koagulierens der Eiweißstoffe des Käses das von diesen eingeschlossene Fett nicht mehr mit Ä. ausziehbar ist. Richtige Resultate erhält man dagegen beim Trocknen des Käses im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. — Der Fettgehalt eines Käses läßt sich auch bequem in der Weise ermitteln, daß man 3 g desselben mit etwa 5 ccm 96 %igem A. zu einer Emulsion verreibt, sofort mit etwa 50 ccm Ä. übergießt, nach mehrstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln filtriert, nachwäscht und in der Ätherlsg. das Fett bestimmt. *Rh.*

Öle. — Ferdinand Ulzer und Pastrovich. Kleine Laboratoriumsmitteilungen[2]). — *Kakaobutterersatz.* Derselbe bestand der Hauptsache nach aus Kokosstearin und ähnelte in seinen Konstanten einem früher untersuchten Kokosmargarin. — *Kokosfett.* Eine Probe desselben gab die Baudouinsche Rk. und war demnach mit Sesamöl verfälscht. — *Bienenwachs.* Die sehr dunkel gefärbte Probe bestand zum großen Teil aus Extraktionswachs unter Zusatz einer Wachskomposition. — *Gatterführungsschmiere.* Dieselbe bestand aus fast 50 Proz. Mineralöl, fast 5 Proz. fettem Öl, 7,4 Proz. Kalkseifen, 5 Proz. kohlensaurem Kalk und 34,5 Proz. W. — *Fäkalfettsäuren.* Destillierte Fettsäuren zeigten Säurezahl 180, Verseifungszahl 186,5, Jodzahl 25,1, Smp. 40,5° und Erstarrungsp. 38,5°. — *Sikkativ.* Dasselbe enthielt 14 Proz. Asche, die aus etwa 68 Proz. PbO, 20 Proz. MnO und 8,6 Proz. CaO bestand. — *Harzleim.* Zwei Muster enthielten etwa 41 Proz. Harzseife und 21 bzw. 30 Proz. freies Harz. — *Montanwachs.* Dieses ergab die Säurezahl 100,88, Verseifungszahl 101,37 und einen Erstarrungsp. nach Wolfbauer zu 77,25°. *Rh.*

J. Schindler und K. Waschata. Neuere Erfahrungen aus der Praxis der Ölsamen- und Ölkuchenuntersuchung[3]). — Auch sorgfältig gereinigter Ä. liefert, besonders bei Samen mit trocknenden Ölen, mißfarbige und unreine Ölextrakte. Weit geeigneter zur Extraktion ist P. Ä., Sdp. 30 bis 40°, der durch wiederholte Rektifikation von Gasolin, D. 0,624, gewonnen wird. Bei Anwendung von P. Ä. erübrigt sich das Vortrocknen der Probe; zweckmäßig verjagt man nach beendeter Extraktion den P. Ä. möglichst schnell auf dem Wasserbade und trocknet das Extrakt 2 Std. im H-Strome bei 98°. — Vff. teilen noch Analysen von Sesam-, Lein-, Erdnuß- und Kokossamen und -kuchen mit und berichten ferner über Samen und Fett des Shea- und Kapokbaumes, von chinesischer Talgsaat, indischer Sonnenblumensaat, Niggersaat, weißer Mohnsaat und von Samen des Talerkürbis. *Rh.*

---

[1]) Chem. Weekblad 1, 431—435; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1538—1539. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 10, 277—278; Ref. Chem. Centr. 75, I, 111. — [3]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. 7, 643—666; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1171.

Eduard Meusel in Liegnitz. Verfahren zur Veränderung fetter Öle mittels Bakterien. [D. R.-P. Nr. 149 822][1]). — Man setzt die Öle der Einw. von denitrifizierenden Bakterien bei Ggw. von in W. gelösten Nitraten oder Nitriten und geeigneten Nährsalzen aus, indem man das Reaktionsgemisch während der ganzen Reaktionsdauer gut durchlüftet. Die gewonnenen Prodd. eignen sich besonders zur Darst. von Degras, Farblacken, Beizen, sowie von Haftkörpern für Farb- und andere Stoffe. *Oett.*

Salomon Akselrod in Oberschönweide bei Berlin. Verfahren zur Veränderung der Konsistenz von fetten Ölen, Tranen und Harzen. [D. R.-P. Nr. 150 882][2]). — Die entsprechenden Materialien werden für sich oder im Gemisch miteinander event. unter Zusatz organischer oder anorganischer Füllstoffe mit $AlCl_3$ behandelt. Die so verdickten Prodd. können vorteilhaft zur Darst. von Lacken und Firnissen oder als Ersatz für Faktis in der Gummitechnik verwendet werden. *Oett.*

Franz Horn in Magdeburg. Verfahren zur Herstellung von Glaserkitt. [D. R.-P. Nr. 154 220][3]). — Der *Glaserkitt* besteht aus einer Mischung von Asphaltstein und rohen oder oxydierten Pflanzenölen. *Sd.*

Hugo Winternitz in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung trockener, pulverförmiger Jod- und Bromöle. [D. R.-P. Nr. 150 763][4]). — *Jod-* oder *Bromöle* werden mit kondensierter Milch oder mit Kaseïnsalzen und Milchzucker emulgiert und im Vakuum getrocknet. *Oett.*

P. H. Conradson. Apparat und Methode zur Verseifung zusammengesetzter Öle[5]). — Für die Verseifung zusammengesetzter *Schmieröle* benutzt Vf. einen im Original abgebildeten App., der aus einem Silberkölbchen, einem Soxhletschen Extraktionsrohr, mit Glasperlen gefüllt, und einem Allihnschen Kühler besteht. Man erhitzt das Kölbchen mittels eines aus Asbestplatten und Eisenringen gebildeten Ofens. 2,5 bis 10 g Öl, je nach der Menge der verseifbaren Substanz, werden, wenn nötig, in der Wärme mit 15 bis 20 ccm Gasolin in das Silberkölbchen gebracht und nach Zusatz von 25 ccm alkoh. Kalilauge (= etwa 50 ccm $^1/_4$ n-Salzsäure) 5 bis 8 Stdn. am Rückflußkühler in dem angegebenen App. zum Kochen erhitzt. Alsdann spült man mit A. aus und titriert mit $^1/_4$ n-HCl und Phenolphtaleïn, gießt den Inhalt des Silberkolbens in einen gleich großen gläsernen, spült mit A., Bzl., etwas heißem W. und 2 ccm $^1/_4$ n-HCl nach, erhitzt 5 Min. zum Kochen zur Vertreibung etwa vorhandener Kohlensäure und titriert die überschüssige HCl mit $^1/_4$ n-KOH zurück. Man findet so die für die Verseifung erforderlich gewesene Menge KOH. *Rh.*

J. Marcusson. Bestimmung des Wasser- und Säuregehaltes von Schmierfetten (konsistenten Fetten[6]). — Zur Bestimmung des Wassergehaltes werden 100 g Fett in einem weithalsigen 1 l-Kolben mit 100 ccm Toluol unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen im Sicherheitsölbad dest., das durch einen kurzen Kühler verdichtete Dest. in einem nach unten sich verengenden 100 ccm-Meßcylinder aufgefangen, bis die

---

[1]) Patentbl. 25, 575. — [2]) Daselbst, S. 789. — [3]) Daselbst, S. 1449. — [4]) Daselbst, S. 791. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 672—675. — [6]) Mitt. Techn. Vers.-Anst. Berlin 22, 48—49.

Tropfen völlig klar übergehen. Man spült mit etwas Toluol nach und liest den Wassergehalt an der unteren Teilung des Meßcylinders[1]) nach völliger Klärung des Dest. direkt in Proz. ab. Die Schmierfette besitzen häufig einen an den verschiedenen Stellen wechselnden Wassergehalt. — Zur Bestimmung der freien Säure werden etwa 10 g Fett mit 50 ccm einer Mischung von Benzin mit 10 Vol. 96 %igem A. am Rückflußkühler mit 30 ccm neutralisiertem 50 %igen A. versetzt und unter Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen mit NaOH und Phenolphtaleïn titriert, bis die untere alkoh. Schicht eben dauernd rosa gefärbt ist. Bei künstlich beschwerten Fetten wird die A.-Benzinlsg. vor dem Zusatz des A. heiß filtriert. *Rh.*

Augustus H. Gill und Stephen N. Mason. Nachweis von Mineralöl in destillierten Fettoleïnen[2]). — Die dest. *Fettoleïne* (wool oils) enthielten (4 Proben) 36,3 bis 50,7 Proz. Fettsäuren, 2,8 bis 23,1 Proz. Neutralöl und 38,3 bis 46,5 Proz. Unverseifbares; das letztere besteht aus Cholesterin, Isocholesterin und anderen höheren, für Wollfett charakteristischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Diese Kohlenwasserstoffe gleichen den in den Mineralölen enthaltenen derartig, daß sich die letzteren kaum im Gemisch mit den dest. Fettoleïnen nachweisen lassen. Bei einem Vergleich der aus Fettoleïnen gewonnenen reinen Kohlenwasserstoffe mit denen von Mineralölen fanden Vff. folgende Unterschiede: a) Die Kohlenwasserstoffe aus reinen Oleïnen ergaben Gesamtbromzahlen nach Mac Ilhiney[3]) von 21,8 bis 57,2, Bromadditionszahlen 3,8 bis 28,8 und -substitutionszahlen 9 bis 16,8, während Mineralöle, die als „wool oils" in den Handel kommen, die niedrigeren Zahlen 16,9 bis 21,3, 4,4 bis 5,9 bzw. 5,6 bis 8,4 lieferten. b) Die Mineralöle geben im Laurentschen Polarisationsapp. eine Drehung von nur 1 bis 2°, die Kohlenwasserstoffe der Oleïne dagegen eine solche von 16,56° (im Mittel). c) Auch fluorescieren die Mineralöle meist blau, die Oleïnkohlenwasserstoffe grün und schließlich sind d) die Refraktionsindices der Mineralöle (1,4662 bis 1,4750 bei 20°) niedriger als die der dest. Oleïnkohlenwasserstoffe (1,485 bis 1,4991). *Rh.*

P. Farup. Über die Zusammensetzung des fetten Öles von Aspidium spinulosum[4]). — Das *fette Öl* des äth. Extraktes der Rhizome von *Aspidium spinulosum* besteht der Hauptsache nach aus Oleïn. Außerdem wurden nachgewiesen Phytosterin, Linolsäure (etwa 4 Proz. der flüssigen Fettsäuren), nicht näher untersuchte feste Fettsäuren und wahrscheinlich Isolinolensäure. In dem fetten Öl des offizinellen Filixextraktes aus *Aspidium Filix mas* von Katz[5]) ist Phytosterin nicht gefunden worden. *Rh.*

H. Krümmel. Über das Raffinieren von Cottonöl[6]). — Das rohe *Cottonöl* ist eine rotbraune bis schwarze Fl. von bitterem, ranzigem Geschmack. Die Raffination desselben geschieht mittels der auf Grund der Säurezahl berechneten Menge Natronlauge von 15° Bé. bei etwa 20°, wobei das Öl durch einen von unten eingeblasenen kräftigen Luft-

[1]) Vgl. Holde, „Die Untersuchung der Schmiermittel", Berlin 1897, S. 116. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 665—671. — [3]) Daselbst 21, 1084. — [4]) Arch. Pharm. 242, 17—24. — [5]) Daselbst 236, 655; JB. f. 1898, S. 1196. — [6]) Chemikerzeit. 28, 123—124.

strom ununterbrochen in wallender Bewegung gehalten wird. Schließlich erwärmt man auf 50 bis 60°, läßt absetzen bzw. filtriert. Bei Rohölen mit hohem Säuregehalt muß man dieselben mit Sodalsg. vorbehandeln. *Rh.*

J. Klimont. Über die Zusammensetzung des Fettes aus den Früchten der Dipterocarpusarten [1]). — Das Fett aus den Früchten der Dipterocarpusarten, auch *Borneotalg* genannt, ist gelbgrün gefärbt, von schwachem Geruch und harter Konsistenz. Smp. 34,5 bis 34,7°, Jodzahl 30,1, Verseifungszahl 194,6. Das Fett enthält Tristearin, Tripalmitin, Distearinsäureölsäureglycerid, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$, Smp. 44° und nach dem Schmelzen 37°, sowie schließlich Dipalmitinsäureölsäureglycerid, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)_2$, Smp. 33 bis 34° und nach dem Schmelzen 28 bis 29°. — Wahrscheinlich sind im Borneotalg weitere Glyceride von Fettsäuren mit noch niedrigerem C-Gehalt, gepaart mit ungesättigten Fettsäuren, vorhanden. — *Kakaofett* enthält wahrscheinlich auch neben dem von Fritzweiler [2]) gefundenen Oleodistearin ein Dipalmitinsäureölsäureglycerid. *Rh.*

Frederick Belding Power und Frank Howarth Gornall. Die Bestandteile der Chaulmoograsamen [3]). — Die das *Chaulmoograöl* liefernden Samen stammen von einer in Burmah einheimischen Pflanze *Taraktogenos Kurzii (King)* und nicht von Gynocardia odorata (R. Br.). Auch die neuesten Angaben über das Chaulmoograöl von Schindelmeiser [4]) bedürfen noch der Ergänzung bzw. Berichtigung. Die Chaulmoograsamen enthalten ein hydrolytisches Enzym und eine unbeständige Cyanverb., die beim Zerquetschen der Samen HCN entwickelt. Beim Auspressen lieferten die Samen 30,9 Proz. eines fetten Öles, $D.^{25}$ 0,951, $D.^{45}$ 0,940, Smp. 22 bis 23°, $[\alpha]_D^{15}$ + 52°, Säurezahl 23,9, Verseifungszahl 213, Jodzahl 103,2. Bei der Hydrolyse des fetten Öles wurden Glycerin, geringe Mengen von Phytosterol, $C_{26}H_{43}OH$, Smp. 132°, und ein Gemisch von Fettsäuren — Smp. 44 bis 45°, $[\alpha]_D$ + 52,6° in Chlf., Säurezahl 215, Jodzahl 103,2 — erhalten, die der Hauptsache nach aus mehreren Homologen der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ bestanden. In diesen bisher in Fetten nicht aufgefundenen Säuren, die einen geschlossenen Ring und eine Äthylenbindung enthalten, ist das höchste Homologe *Chaulmoograsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, glänzende Blättchen, Smp. 68°, $Sdp._{20}$ 247 bis 248°, $[\alpha]_D$ + 56° — addiert nur 2 At. Brom oder Jod —, rein abgeschieden worden. Daneben ließ sich nur Palmitinsäure noch nachweisen; die von anderen Forschern angenommene *Gynocardiasäure* ist als ein Gemisch anzusehen. — Der zurückbleibende Preßkuchen ergab neben Ameisensäure, Essigsäure und geringen Mengen flüchtiger Ester mit dem charakteristischen Geruch der Samen als Hauptprod. eine neutrale, ölige, der Chaulmoograsäure isomere Substanz, $C_{18}H_{32}O_2$, $D.^{16}_{16}$ 0,9066, $Sdp._{18}$ 214 bis 215°, $[\alpha]_D$ + 42,4°. *Rh.*

Frederick Belding Power und Frank Howarth Gornall. Die Bestandteile des Chaulmoograsamens [5]). — In Ergänzung der früheren

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 113, 557—560; Monatsh. Chem. 25, 929—932. — [2]) Arbb. Kais. Ges.-Amt 18, Heft 3 (1902). — [3]) Chem. News 89, 294—295. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 1067. — [5]) Chem. Soc. J. 85, 838—851.

Angaben[1]) ist nachzutragen: Die *Chaulmoograsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, ll. in Chlf. und Ä., wl. in den anderen organischen Solventien, wird leicht von kaltem $KMnO_4$ und HNO_3, sowie konz. H_2SO_4 angegriffen und bildet Salze wie die Palmitin- und Stearinsäure, z. B. ein n-K-Salz, $C_{18}H_{31}O_2K$, ein amorphes, aus stark alkal.-alkoh. Lsg. durch Ä. fällbares Pulver, neben einem sauren Salz, $C_{18}H_{31}O_2K + 2\,C_{18}H_{32}O_2$, aus neutraler wäss. Lsg. Nadeln. Na-Salz ähnelt dem K-Salz. — NH_4-Salz, $NH_4C_{18}H_{31}O_2$, aus A. Blättchen, bei 110° oder beim Kochen in wäss. Lsg. dissoziierend. — Li-Salz, $LiC_{18}H_{31}O_2$, aus der sd. alkoh. Lsg. der Säure durch Li_2CO_3. Farnkrautähnliche Kristalle, ziemlich l. in heißem, wl. in kaltem, verd. A. — Aus dem K-Salz wurden noch durch Umsetzung mit einem löslichen Salz des entsprechenden Metalls dargestellt: $Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2$, $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ und $Sr(C_{18}H_{31}O_2)_2$, amorphe weiße Pulver. $Mg(C_{18}H_{31}O_2)_2Mg + 2\,H_2O$, Nadeln. — $Zn(C_{18}H_{31}O_2)_2$, kleine, farblose Kristalle. — $Fe(C_{18}H_{31}O_2)_3$, hellbraunes, amorphes Pulver. — $Mn(C_{18}H_{31}O_2)_2$, fast weißes, amorphes Pulver. — $Pb(C_{18}H_{31}O_2)_2$, amorphes weißes Pulver. — $Cu(C_{18}H_{31}O_2)_2$, hellgrünes Pulver. — $AgC_{18}H_{31}O_2$, amorpher, weißer Niederschlag. — Die aus dem Preßkuchen isolierte neutrale isomere Substanz, $C_{18}H_{32}O_2$, enthält anscheinend eine Äthylenbindung und ist entweder ein ungesättigtes Diketon mit offener Kette oder aber ein partiell cyklischer ungesättigter Ketoäther. *Rh.*

Frederick Belding Power und Frank Howarth Gornall. Die Konstitution der Chaulmoograsäure[2]). Teil I[3]). — *Chaulmoograsäuremethylester*, $C_{17}H_{31}CO_2CH_3$, aus der Säure, CH_3OH und HCl. Smp. 22°, Sdp.$_{20}$ 227°, D.$^{25}_{25}$ 0,9119, $[\alpha]^{15}_D + 50°$ in Chlf. Der entsprechende *Äthylester*, $C_{17}H_{31}CO_2C_2H_5$, bildet ein farbloses Öl, D.$^{15}_{16}$ 0,9079, Sdp.$_{20}$ 230°, $[\alpha]^{20}_D + 50{,}7°$. — *Chaulmoograsäureamid*, $C_{17}H_{31}CONH_2$, nach Aschans[4]) Methode gewonnen, schmilzt bei 106°. $[\alpha]^{27}_D + 57{,}3°$ in Chlf. — *Bromdihydrochaulmoograsäure*, $C_{17}H_{32}BrCO_2H$, aus der Säure durch HBr in Eisessig. Smp. 36 bis 38°. — *Dibromdihydrochaulmoograsäureäthylester*, $C_{17}H_{31}Br_2CO_2C_2H_5$, aus dem entsprechenden Äthylester durch Einw. von Brom in der Kälte. Öl. — Bei Einw. von Na in sd. Amylalkohol wird die Äthylenbindung nicht gelöst, vielmehr entstehen dabei *Chaulmoogrylalkohol*, $C_{18}H_{33}OH$, Smp. 36°, $[\alpha]_D + 58{,}4°$, und *Chaulmoograsäurechaulmoogrylester*, $C_{17}H_{31}CO_2C_{18}H_{33}$, Smp. 42°, neben unveränderter Säure. — *Dihydrochaulmoograsäure*, $C_{17}H_{33}CO_2H$, Smp. 71 bis 72°, Sdp.$_{20}$ 248°, entsteht aus Bromdihydrochaulmoograsäure durch Zinkstaub und A., oder aus Chaulmoograsäure selbst durch HJ und P. In letzterem Falle wurde daneben noch der Kohlenwasserstoff *Chaulmoogren*, $C_{18}H_{34}$, Sdp.$_{20}$ 193 bis 194°, abgeschieden. *Dihydrochaulmoograsäuremethylester*, $C_{17}H_{33}CO_2CH_3$, schm. bei 26 bis 27°; Sdp.$_{20}$ 222 bis 223°. — *Chaulmoograsäure* wird durch schm. Alkali auch bei 300° nicht angegriffen. Kaltes $KMnO_4$ (1 At. O) oxydiert zur *Dihydroxydihydrochaulmoograsäure*, $C_{17}H_{31}(OH)_2CO_2H$, Smp. 102°, und bei einer 4 bis 5 At. O entsprechenden Menge $KMnO_4$ zu Ameisensäure und zu zwei zweibasischen Säuren der Formeln $C_{15}H_{28}(CO_2H)_2$

---

[1]) Vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Chem. News **89**, 295. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Ber. **31**, 2344; JB. f. 1898, S. 1432.

und $C_{15}H_{28}O(CO_2H)_2$, von denen die letztere bei 128° schm. — Die Konstitution der Chaulmoograsäure wurde noch durch Bestimmung der molekularmagnetischen Rotation des Chaulmoograsäureäthylesters bestätigt, die den berechneten Werten entsprach. *Rh.*

Frederick Belding Power und Frank Howarth Gornall. Die Konstitution der Chaulmoograsäure. Teil I[1]). — Den früheren Angaben[2]) ist nachzutragen: Die Säure $C_{15}H_{28}(CO_2H)_2$ bildet ein Ag-Salz, $C_{17}H_{28}O_4Ag_2$, und einen Äthyläther, $C_{15}H_{28}(CO_2C_2H_5)_2$, aus Methylalkohol Blättchen, Smp. 26 bis 27°. — Die Säure, $C_{15}H_{28}O(CO_2H)_2$, aus Ä. Platten, Smp. 128°, liefert ein Ag-Salz, $C_{17}H_{28}O_5Ag_2$, und einen Äthylester, $C_{15}H_{28}O(CO_2C_2H_5)_2$, aus P. Ä. Nadeln, Smp. 53°. *Rh.*

L. Myddelton Nash. Notiz über chinesischen Pflanzentalg[3]). — Der aus Früchten von Sapium sebiferum (Stillingia sebifera) gewonnene Talg dient als Kerzenstoff und zur Firnisbereitung. Die vom Vf. untersuchte braune Probe zeigte eine Viscosität von $^3/_5$ der des Rüböls, trocknete auf Glas fast in 3 Tagen, vollständig hart in 6 Tagen ein, gehört demnach zu den trocknenden Ölen. Konstanten des Öles $D._{15,5}^{15,5}$ 0,9395, freie Fettsäuren, berechnet als Ölsäure, 3,1 Proz., Unverseifbares 0,44 Proz., Verseifungszahl 277, Hüblsche Jodzahl 160,7, Jodzahl der Fettsäuren 165, Hehner-Zahl 94,4 und Refraktometerzahl im Zeissschen Butyrometer bei 20° 89,1. α_D — 4° (im 100 mm-Rohr). Die Fettsäuren scheiden sich beim Stehen in einen festen und einen flüssigen Teil. *Rh.*

J. Aparin. Die Untersuchung des fetten Öles aus der Erdbeere[4]). — Als Material zur Ausführung der Untersuchung diente die *Walderdbeere, Fragaria vesca.* Beim Trocknen an der Luft verliert die Beere 84,28 Proz. H_2O, bei 100° noch 7,76 Proz. Der Aschengehalt der lufttrockenen Substanz beträgt 5,53 Proz. Das vermittelst P. Ä. extrahierte Öl hat $D._4^{15}$ 0,9345, n_D^{25} 1,4790, ist ll. in Chlf., Bzl., Ä., fast unl. in A. Die bei 100° getrocknete Substanz enthält 11,64 Proz. des Öles, was, auf die frischen Beeren umgerechnet, 1,14 Proz. ausmacht. Die Samen enthalten (bei 100° getrocknet) 20,85 Proz. Öl. Verseifungszahl 193,75, Reichert-Meisslsche Zahl 2,1, Jodzahl 180,3. Die Menge der unl. Fettsäuren wurde zu 88,20 Proz. gefunden. Das Öl gehört zu den trocknenden Ölen. Vf. gelangt zum Schluß, daß das Öl zum größten Teil (81 Proz.) aus Linolsäure besteht, der Rest aus ungefähr 10,5 Proz. Linolensäure und Ölsäure. Beim Versuch, das Säuregemisch zu esterifizieren, wurde nur ein Äther gefunden, Sdp. 271 bis 272°, $D._4^{20}$ 0,8861, n_D^{20} 1,4626, welcher genau dem von Reformatsky[5]) dargestellten *Leinsäureäthyläther*, $C_{17}H_{31}.COO.C_2H_5$, entspricht. Die Einheitlichkeit dieses Esters wird auch dadurch bestätigt, daß bei den Versuchen, die aus ihm frei gemachte Säure zu oxydieren, nur Tetraoxystearinsäure, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, entstand. Die Bildung eines Hexabromprod. beim Bromieren des Esters würde sich durch teilweise Substitution durch *Br* erklären. Dagegen spricht die Bildung der Hexa-

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 851—861. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Analyst **29**, 110—112. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 581—596. — [5]) Daselbst **21**, 208; JB. f. 1899, S. 1347.

bromstearinsäure, $C_{18}H_{30}O_2Br_6$, Smp. 178°, und der Tetrabromstearinsäure, $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, Smp. 113°, beim Bromieren des ganzen Säuregemisches dafür, daß in ihm Säuren der Zus. $C_{18}H_{30}O_2$ vorhanden sind, was auch durch die Bestimmung der Molekularrefraktion bestätigt wird. Es wurden noch die Ca-, Ba-, Zn-Salze der Linolsäure dargestellt. *Lw.*

J. Schindelmeiser. Das Gynocardiaöl. Vorläufige Mitteilung [1]). — Das auf kaltem Wege gewonnene *Gynocardiaöl*, eine gelbliche feste Masse vom Smp. 26° und $[\alpha]_D$ + 10,28° in 35,71 %iger P. Ä.-Lsg., zeigt Säurezahl 25,04, Verseifungszahl 232,42 und Jodzahl 92,45. Das Öl löst sich trübe in viel absolutem A., in wasserfreiem Ä., Chlf., CS_2, P. Ä. und Ligroin. Die aus dem Öl nach Petit [2]) abgeschiedene *Gynocardiasäure*, $C_{21}H_{40}O_2$, ergab die Jodzahl 94,18, Acetylsäurezahl 168,13, den Smp. 29,5° und $[\alpha]_D$ in P. Ä.-Lsg. + 39,9°. In der Rohsäure des Gynocardiaöles ist wohl neben Palmitin-, Hypogaea- und Coccinsäure noch eine Oxysäure anzunehmen. *Rh.*

S. H. Davies und B. G. Mac Lellan. Der Gehalt der Kakaobohne an Kakaobutter [3]). — Die bisherigen Angaben über den Fettgehalt der *Kakaobohnen* sind zu niedrig. Bei einer Extraktion von vorsichtig gerösteten, dann zerbrochenen, von Hülsen befreiten, zermahlenen und rasch gekühlten Kernen im Soxhletapp. mit P. Ä., Sdp. 40 bis 50°, erhielt Vf. nach 4 stündigem Trocknen bei 95° im Mittel 54,4 Proz. Öl. P. Ä. verdient den Vorzug vor Ä., da dieser Theobromin und Farbstoffe (0,2 bis 0,5 Proz.) mit extrahiert. Bei der *Jamaikabohne* beobachtete Vf. infolge verlängerter Gärung eine Abnahme von Kohlenhydraten und Eiweiß und eine Zunahme an Fett. Aus dem Fettgehalt auf die Herkunft des Samens zu schließen, ist nicht angängig. *Rh.*

N. J. Lane. Die Konstanten von Kokosnußfett [4]). — Vf. fand für das Fett die Jodzahlen 8,08 nach Hübl, nach Hanus 7,68 und nach Wijs 7,94. Die flüssigen Säuren ergaben, je nach Behandlung ihrer Bleiseifen mit kaltem oder heißem Ä., Jodzahlen zwischen 14 bis 22. *Rh.*

W. Fahrion. Über den Trockenprozeß des Leinöls und über die Wirkungsweise der Sikkative [5]). — Vf. bespricht die verschiedenen bisher angestellten Forschungen über den Trockenprozeß, der seine Erklärung an Hand der Englerschen Autoxydationstheorie [6]) finden dürfte. Das Auftrocknen der Lacke und Firnisse beruht wohl ebenfalls auf derartigen Autoxydationsprozessen, die vielleicht auch in der Lederindustrie eine Rolle spielen. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Unterscheidung der Leinöle von gekochten Ölen [7]). — Die Hexabromidprobe kann zur Unterscheidung trocknender Öle von gekochten dienen. Aus 17 vom Vf. mitgeteilten Analysen geht hervor, daß die Hexabromidausbeute von Glyceriden durch Kochen stark zurückgeht und bei Firnissen bis auf 0° fällt. So gab Leinöl eine Hexabromidausbeute von 24,17, nach schwachem Kochen von 20,97, doppelt

---

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 14, 164—168; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1607. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 26, 445. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 480—482. — [4]) Daselbst, S. 1019. — [5]) Chemikerzeit. 28, 1196—1200. — [6]) C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge von Autoxydation. Braunschweig 1904, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. — [7]) Analyst 29, 2.

gekocht von 13,03 und nach dem Erhitzen auf 334° von 8,44 Proz., während die Jodzahl fast gleich blieb. Das Sauerstoffaufnahmevermögen steht, entgegen vielfacher Annahme, in keinem direkten Verhältnis zur Jodzahl, wie ja auch Fischöle bei hoher Jodzahl kein entsprechendes Sauerstoffabsorptionsvermögen zeigen. *Rh.*

C. Niegemann. Über die Bestimmung der unverseifbaren Stoffe in Leinölen[1]). — Bei 18 reinen *Leinölen* fand Vf. D. 0,9275 bis 0,9340, Jodzahlen 161,55 bis 180,47, Verseifungszahlen 181,2 bis 196,3 und unverseifbare Stoffe 0,74 bis 2,15 Proz. (Mittel 1,35). Die Bestimmung des Unverseifbaren geschah nach der etwas abgeänderten Methode von Allen und Thomson[2]). Man kann daher ein Leinöl noch nicht für verfälscht erklären, wenn die unverseifbaren Stoffe die in Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, angegebene Höchstzahl 1,3 Proz. überschreiten. Eine Beanstandung kann nur dann geschehen, wenn vor allem die D., Jod-, Verseifungs- und Säurezahl, sowie das Sauerstoffaufnahmevermögen die vermutete Verfälschnng bestätigen. *Rh.*

G. Fendler. Ein Beitrag zur Untersuchung des Leinöls[3]). — Der Gehalt des *Leinöls* an Unverseifbarem, der beim Preß- wie Extraktionsverfahren normal nicht über 2 Proz. steigt, wird durch Selbstoxydation, Blasen oder Kochen zu Firnis nicht erhöht. Zur genauen Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile ist eine zweimalige Verseifung durchaus erforderlich. Für den Nachweis kleiner Mengen Mineralöl im Leinöl empfiehlt sich die Bestimmung der Jodzahl der unverseifbaren Bestandteile, sowie der Konsistenz und Löslichkeit derselben in warmem 90%igem A. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Charakteristik von Mandelöl und verwandten Ölen[4]). — Reines *Mandelöl* ist in seinen Konstanten *Aprikosen*- und *Pfirsichkernöl* so ähnlich (vgl. folgende Tabelle), daß eine Unterscheidung kaum gelingt.

	$D_{15,6}$	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 40°
Mandelöl	0.9178—0,91995	183,3—207,6	96,65—104,2	56,5—57,5
Aprikosenkernöl .	0,9172—0,9203	190,3—198,2	107,4 —108,7	57—58
Pfirsichkernöl . .	0,9198	191,4	95,24	57,5

Einen gewissen Anhalt bietet die Biebersche Probe, bei der 5 Tle. Öl mit 1 Tl. einer Mischung gleicher Gewichtsmengen konz. H_2SO_4, rauchender HNO_3 und W. behandelt werden. Reines Mandelöl bleibt dabei farblos, während sich Pfirsichkernöl und Aprikosenkernöl mehr oder weniger rosa färben. Aber auch diese Probe versagt schon bei einer Mischung von Mandelöl mit 25 Proz. der Kernöle. Auch die Elaïdin- und Chlorzinkprobe von Maben, sowie die für diesen Zweck empfohlene Kreissche Phloroglucinprobe[5]) sind nach Vf. durchaus nicht verläßlich. *Rh.*

[1]) Chemikerzeit. 28, 97. — [2]) Chem. News 43, 267. — [3]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 14, 149—161; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1623. — [4]) Analyst 29, 105—110. — [5]) Vgl. Chwolles, Chemikerzeit. 27, 33; JB. f. 1903, S. 928.

Utz. Zur Verfälschung des Mohnöls[1]). — Das Vorkommen von Sesamöl in *Mohnöl*[2]) ist nicht auf eine zufällige Verunreinigung zurückzuführen, vielmehr wird, wie Vf. erfahren hat, *Sesamöl* in größeren oder geringeren Mengen dem Mohnöl zugesetzt, um seinen Geschmack zu verbessern. Vf. tritt gegen derartige Verfälschungen auf, da nur ein Gehalt von 1 bis 2 Proz. Sesamöl als Verunreinigung im Mohnöl zu dulden wäre. *Rh.*

Utz. Die Untersuchung von Mohnöl nach dem Deutschen Arzneibuch[3]). — Vf. verweist darauf, daß die für die Untersuchung von Mohnöl angegebene Jodzahl (130 bis 150) zu niedrig gegriffen ist. Da geringe Verunreinigungen von Mohnöl mit Sesamöl im Betriebe sich nicht vollständig vermeiden lassen, so wird man die untere Grenze der Jodzahl etwas niedriger wählen müssen, als sie Vf. bei selbst ausgepreßtem Mohnöl fand. Er schlägt deshalb 140 bis 160 vor, was einem Gehalt bis zu etwa 5 Proz. Beimengung entsprechen würde. Gröbere Verfälschungen mit Sesamöl ließen sich mittels der Soltsienschen $SnCl_2$-Rk. erkennen. Erwärmt man sesamölhaltiges Mohnöl gelinde mit genanntem Reagens im Wasserbade, so tritt Rosa- oder Rotfärbung ein. *Tr.*

J. Dugast. Zusammensetzung und besondere Eigenschaften der algerischen Olivenöle[4]). — Die untersuchten reinen Öle, 14 Proben zeigten $D._{15}$ 0,9145 bis 0,9169, E. — 2 bis + 4°, Gehalt an flüchtigen Säuren 0,18 bis 1,69 Proz., als Ölsäure ber., Hehnerzahl etwa 95,5 und Jodzahl in frischem Zustande 79 bis 89,9. Kalt gepreßte Öle hatten höhere Jodzahlen als die heiß gepreßten; auch durch Belichtung sinken die Jodzahlen; bei auf 60° erhitztem Olivenöl fiel die Jodzahl in einem Jahre z. B. von 89,9 bis 73,3. Die kritische Temperatur der Löslichkeit in absolutem A. war 55 bis 73°; die Löslichkeit in A. stieg mit dem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren und schwankte zwischen 31,7 bis 122,7 Proz. Der Smp. der Öle wird durch ihren Gehalt an freien Säuren beeinflußt; der Erstarrungspunkt der abgeschiedenen Fettsäuren lag zwischen 21 und 27°. — Den Farbenrkk. der Öle kommt nach Vf. keine besondere Bedeutung zu, da sie zu sehr von der Gewinnungs- und Reinigungsweise der Öle beeinflußt werden. *Rh.*

Ernest Milliau. Über tunesische Olivenöle. Die Nutzbarmachung der flüssigen Rückstände („Margines")[5]). — Nach dem Dekantieren des *Olivenöls* hinterbleibt eine schwärzliche, säuerliche Flüssigkeit, „Margine" genannt, die im Liter 24,23 g Mineralstoffe enthält. Vf. empfiehlt, diese Mineralstoffe, die hauptsächlich aus Kaliumsalzen bestehen, ähnlich wie die Zuckerrübenschlempe zu verarbeiten behufs Gewinnung von weißer Pottasche. — Vf. berichtet noch über die Konservierung sowie Demarginierung der tunesischen Olivenöle behufs besserer Verwertung derselben. *Rh.*

E. Milliau. Chemische Studien über die tunesischen Olivenöle[6]). — Die Reagenzien von Becchi und Baudouin sind bei tunesischen

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 257—258. — [2]) Daselbst 27, 1176; JB. f. 1903, S. 929. — [3]) Apoth.-Zeitg. 19, 444—445. — [4]) Revue générale de Chimie pure et appl. 7, 25—30, 56—64; Ref. Chem. Centr. 75, I, 964. — [5]) Seifensiederzeit. 31, 7—8, 30—31; Ref. Chem. Centr. 75, I, 406—407. — [6]) Seifensiederzeit. 31, 77—78, 98—99, 118—119, 135, 159, 183; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1026—1027.

Olivenölen nicht verläßlich und sind ihnen die von Bellier und Kreis — Resorcin und Benzol bzw. Phloroglucin und Ä. — vorzuziehen. Die Jodzahl bestimmt Vf. nach Bellier mit einer Bromjodlsg., zum Nachweis von Erdnußöl verfährt Vf. nach Bellier; Kolzaöl läßt sich im Olivenöl auf die Weise erkennen, daß man das betreffende Öl im gleichen Volumen Eisessig bei 100° löst; beim Abkühlen scheidet sich Kolzaöl sofort aus und trübt die Lsg., während Olivenöl noch bei niedriger Temperatur klar gelöst bleibt. — Kohlenwasserstoffe weist Vf. durch das Uuverseifbare nach. Die Vollständigkeit einer Verseifung läßt sich in der Weise erkennen, daß etwa 2 g der Fettsäuren in einem Reagenzglas in 15 ccm w. A., der mit 15 ccm NH_3 übersättigt ist, gelöst werden. Bei Gegenw. größerer Mengen unverseifter Substanz tritt alsbald eine Trübung ein. Man überschichtet hierauf die Fl. mit 10 ccm Methylalkohol, nach einiger Zeit entsteht bei Gegenw. auch nur der geringsten Mengen unverseifter Substanz an der Berührungsstelle beider Schichten ein weißer Ring. — Die nach einer besonderen Methode bestimmten Acetylzahlen — Titration der aus der acetylierten Fettsäure entwickelten Essigsäure — wurden für Sfax-Olivenöl zu 262, für Tunis-Olivenöl zu 203 und für reines Ricinusöl zu 153 gefunden. *Rh.*

E. Milliau. Über den Nachweis von Cottonöl in Olivenöl[1]). — *Kapok-* und *Baobaböl* reduzieren $AgNO_3$ und geben die Halphensche Rk. weit intensiver noch als *Cottonöl.* Die Fettsäuren dieser beiden Öle reduzieren nach dem Waschen und Entwässern bei 105° $AgNO_3$ in alkohol. Lsg. bereits in der Kälte, während die Fettsäuren von Cottonöl erst in der Wärme reagieren. Zum Nachweis schüttelt man daher 5 ccm der betreffenden entwässerten Säuren mit 5 ccm einer 1%igen alkoh. $AgNO_3$-Lsg., wobei bei Ggw. von auch nur 1 Proz. von Kapokölsäuren (oder Baobabsäuren) in *Olivenöl* oder anderen Ölen in etwa 20 Min. eine intensive kaffeebraune Färbung auftritt. Auch 0,1 Proz. Kapokölsäuren lassen sich in dieser Weise erkennen, wenn auch die Färbung schwächer, aber immerhin intensiver als die von reinen Cottonölsäuren ist. Im Gemisch mit anderen Ölen geben die Cottonölsäuren auch in Mengen bis 20 Proz. keine Färbung. Statt der Säuren kann man auch die Öle, besonders in Chlf. gelöst, zur Unterscheidung benutzen, indem Cottonöl auch wieder langsamer als die beiden anderen Öle reagiert. — Die Halphensche Rk. tritt mit allen diesen Ölen und ihren Säuren in der Kälte nur sehr langsam, etwa nach 24 Stdn., in der Wärme unter intensiver Rotfärbung ein. *Rh.*

R. Marcille. Die Bildung der freien Säure und das Ranzigwerden der Olivenöle[2]). — Das Sauer- und das Ranzigwerden der Öle sind zwei durchaus verschiedene Prozesse. Das Sauerwerden wird hauptsächlich durch niedere Organismen, besonders Schimmelpilze, bewirkt, die ein Ferment, Lipase, ausscheiden, die Öle spalten und das Glycerin assimilieren. Bei der Analyse bemerkt man Vermehrung der Fettsäure. Der Geschmack derartiger Öle ist scharf, aber keineswegs ranzig. Solche Veränderungen treten bei schlechter Aufbewahrung von Oliven ein. Das Ranzigwerden beruht auf der Absorption von Luftsauerstoff durch

---

[1]) Compt. rend. **139**, 807—809. — [2]) Seifensiederzeit. **31**, 630—631, 656—657, 671—672, 691—692.

das Öl und wird durch Wärme und noch mehr durch Licht beschleunigt. Die Gesamtsäure steigt nur wenig, aber besteht hauptsächlich aus flüchtigen Fettsäuren, die dem Öl den kratzigen, zusammenziehenden, spezifisch ranzigen Geschmack verleihen. Natürlich kann ein Öl gleichzeitig beiden Prozessen, dem Sauer- und Ranzigwerden, unterliegen. — In technischer Hinsicht empfiehlt sich, frisch gepflückte Oliven nie länger als 3 bis 4 Tage in Haufen aufzuschichten, sie möglichst schnell vom Vegetationswasser zu befreien, beim Aufbewahren in möglichst geringe Berührung mit der Luft zu bringen und das Öl in gelbe Glasflaschen abzufüllen. *Rh.*

R. Marcille. Über die Bestimmung des Ölgehaltes in den Olivenpreßrückständen[1]). — 200 bis 250 g Preßrückstände werden bei 100° im Trockenschranke bis zum konstanten Gew. getrocknet, auf der Anduzéschen Mühle gemahlen, durch ein Sieb Nr. 20 hindurchgetrieben und von dem gut durchmischten Pulver 25 g im Soxhletapp. bei 85 bis 90° 1¼ Stdn. mit CS_2 extrahiert. Nach dem Abkühlen gießt man die CS_2-Lsg. in einen 10 ccm-Kolben, füllt mit CS_2 zur Marke auf, pipettiert von dem durchgeschüttelten Kolbeninhalt 20 ccm in eine Schale und wägt den CS_2-Rückstand nach dem Trocknen bei 100 bis 110°. *Rh.*

M. Henseval und M. Deny. Studie über die Eigenschaften des Olivenöls, das zur Herstellung von geräucherten Sprottkonserven gedient hat[2]). — *Olivenöl*, das zum Einmachen von Sprotten in Büchsen gedient hatte und in diesen ½ Std. bei 110° sterilisiert worden war, zeigte nach 1 Jahre eine höhere Maumené-, Refraktometer- und Jodzahl. Offenbar hatte sich das Olivenöl mit dem Sprottenöl vermischt und dieses die Änderung bewirkt. Das zur Konservierung benutzte Olivenöl ergab auch mit Salpetersäure eine rötlichbraune Färbung, ähnlich der des reinen Sprottenöls mit Salpetersäure. *Rh.*

W. Herbig. Über Türkischrotöl und die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl[3]). III. Mitteilung[4]). — In den Waschwässern des mit H_2SO_4 behandelten *Olivenöls* ist Glycerin in freiem Zustande, aber kaum als Schwefelsäureäther in gebundener Form vorhanden. Die Vorgänge bedürfen noch der weiteren Aufklärung, insbesondere auch die Bedingungen zur titrimetrischen Bestimmung der nicht in Rk. getretenen H_2SO_4 in den Waschflüssigkeiten. Denn in manchen Fällen setzt die H_2SO_4 eine größere Menge Ölsäure in Freiheit, als der absorbierten Menge H_2SO_4 entspricht, in anderen Fällen wird dagegen die der H_2SO_4 äquivalente Menge Ölsäure frei gemacht. *Rh.*

W. Herbig. Über Türkischrotöl und die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl[5]). IV. Mitteilung[6]). — Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf Olivenöl tritt Verseifung ein. Die Menge der verbrauchten H_2SO_4 entspricht der zur Bildung von Oxystearinschwefelsäure erforderlichen, frei zu machenden Ölsäure. In besonderen Fällen wird allerdings noch etwas mehr Ölsäure in Freiheit gesetzt. Das Glycerin befindet sich in den Unterlaugen des verseiften Öles meist frei

---

[1]) Seifensiederzeit. **31**, 709—710; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1073. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**, 44—46. — [3]) Färberzeit. **14**, 423—426; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 228. — [4]) JB. f. 1903, S. 936. — [5]) Färberzeit. **15**, 21—24, 38—46; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 616. — [6]) Vgl. vorstehendes Ref.

und kaum an H_2SO_4 gebunden. Das sulfonierte Öl zers. sich beim Trocknen wohl unter Bildung von Oxystearinsäure. Diese Säure entsteht auch während des Beizens beim Türkischrotfärben, und ihre Ggw. ist wohl auch bei der Lackbildung erforderlich. Anscheinend ist zur Erzielung einer guten Ölbeize erforderlich, daß nur ein bestimmter Prozentsatz des Öles unter gleichzeitiger Bildung von Oxystearinschwefelsäure verseift wird und daß in der Ölbeize noch unzers. Triglycerid vorhanden ist. *Rh.*

Wilh. Buchwald. Über die Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in Türkischrotölen des Handels[1]). — Man erhitzt 3 bis 4 g der Probe mit 20 ccm W., 15 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 1) und 5 bis 6 g vorher geschmolzenem im Exsiccator getrocknetem Wachs in einem 100 ccm-Becherglas zur klaren Schmelze, hebt nach vollständigem Erkalten den Kuchen vorsichtig ab, spült ihn mit W. ab und bringt ihn dann wieder in das mit W. ausgespülte Becherglas. Man erhitzt auf der Asbestplatte, bis alles W. verdampft ist, läßt im Exsiccator erkalten und wägt unter Berücksichtigung des Gew. des zugefügten Wachses. *Rh.*

A. W. K. de Jong und W. R. Tromp de Haas. Die Samen von Palaquium oblongifolium[2]). — Die Kerne, 85 Proz. der Samen, enthielten in Proz. 32,5 Fett, 4,8 Proteïn, 45 W., 14 Kohlenhydrate, 2,1 Rohfaser und 1,6 Asche. Das Fett, Smp. 40°, besteht aus etwa 57,5 Proz. Stearinen, 36 Proz. Oleïnen und 6,5 Proz. Palmitinen; es zeigt Säurezahl 4,2, Ätherzahl 197, Verseifungszahl 201,5, Jodzahl 34,3 und Hehnerzahl 95,9. Die Fettsäuren, Smp. 60°, zeigten Säurezahl 203. *Rh.*

G. Fendler und Schlüter. Floricin, ein mit Mineralölen mischbares Produkt aus Ricinusöl[3]). — Das nach D. R.-P. Nr. 104499 von der chemischen Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlingen, gewonnene *Floricin* zeigte $D.^{15}$ 0,9505, Erstarrungspunkt unter — 20°, Säurezahl 6,1 (ber. als Ölsäure), Jodzahl 101,0, Verseifungszahl 191,8 und Acetylzahl 67,4. Die frei gemachten Fettsäuren ergaben Smp. + 4,0° und Erstarrungspunkt — 17°. Floricin läßt sich mit der fünffachen Menge W. zu einer salbenartigen, lanolinähnlichen Masse verreiben; Emulsionen mit 10 bis 100 Proz. W. waren dagegen wenig haltbar. *Rh.*

Hugo Winternitz in Halle a. d. S. — Verfahren zur Darstellung eines wohlschmeckenden, pulverförmigen Ricinusölpräparates. [D. R.-P. Nr. 150554][4]). — Man dampft eine Emulsion aus *Ricinusöl* und kondensierter Magermilch zur Trockne ein. *Oett.*

Hugo Winternitz in Halle a. d. S. Verfahren zur Darstellung eines wohlschmeckenden, pulverförmigen Ricinusölpräparates. [D. R.-P. Nr. 152596][5]). — Anstatt nach dem Patente Nr. 150554[6]) zu verfahren, kann man zur Gewinnung eines *wohlschmeckenden Ricinusölpräparates* auch die Bestandteile der Magermilch, Kaseïnsalze und Milchzucker, nehmen. *Sd.*

G. Fendler. Über das fette Öl der Samen von Carthamus tinctorius (Safloröl[7]). — Die aus Mombo (Deutsch-Ostafrika) stammenden

[1]) Österr. Chemikerzeit. 7, 490; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1768. — [2]) Chemikerzeit. 28, 780. — [3]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 14, 135—138; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1287. — [4]) Patentbl. 25, 722. — [5]) Daselbst, S. 1097. — [6]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [7]) Chemikerzeit. 28, 867—868.

birnenförmigen Früchte enthielten 46,15 Proz. Schalen und 53,85 Proz. Kerne. Aus den ganzen Früchten wurden 25,82, aus den Samen allein 50,37 Proz. Fett mit Ä. extrahiert. Das durch Perkolieren der zerstoßenen, nicht geschälten Früchte mit Ä. gewonnene goldgelbe, fast geruchlose Öl wird leicht ranzig, trocknet in dünner Schicht in 6 Tagen völlig ein; die Gewichtszunahme betrug nach 18 Stdn. in Proz.: 0,6, nach 40 Stdn. 4,3 und nach 136 Stdn. 7,5. Konstanten des Öles: $D.^{15}$ 0,9266, Smp. — 5°, Erstarrungspunkt unter — 18°, bei — 13° Beginn einer Trübung, Reichert-Meisslsche Zahl 0, Verseifungszahl 191,0, Säurezahl 11,63, Hüblsche Jodzahl 142,2, Unverseifbares 0,708 Proz. und Refraktometeranzeige im Zeissschen Butterrefraktometer bei 40° 65°. Konstanten der Fettsäuren $D.^{15}$ 0,9135, Smp. 17°, Erstarrungspunkt + 12°, Verseifungszahl 199,0, mittleres Mol.-Gew. 281,8, Acetylsäurezahl 154,5, Acetylzahl 52,9, Hüblsche Jodzahl 148,2 und Jodzahl der flüssigen Fettsäuren 150,8, mittleres Mol.-Gew. der letzteren 293,1. — Das *Safloröl* kommt für die Seifen-, Lack- und Firnisindustrie in Betracht. *Rh.*

Paul Lehnkering. Furfurolreaktion bei Sesamölen[1]). — Ganz neue diesjährige *Sesamöle* gaben die Furfurolrk. teilweise ganz deutlich, zum Teil aber so schwach, daß kaum eine Verfärbung zu bemerken war. Die Bestimmungen über die Prüfung von Margarine auf den vorgeschriebenen Sesamölgehalt sind demnach nicht mehr als zutreffend zu bezeichnen. *Rh.*

G. Ampola und F. Scurti. Das Tabaksamenöl. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften und seine Zusammensetzung[2]). — Das aus Samen von *Nicotiana tabacum* gewonnene gelbe Öl von angenehmem Geruch zeigt $D.^{15}$ 0,9232, Jodzahl 118,6, Säurezahl 3,49 Proz. (ber. als Ölsäure), Verseifungszahl 190 und Hehnerzahl 94,73 Proz. Das Öl beginnt bei 150° zu sieden, entflammt bei 370 bis 375°, ist mit Ä., Chlf., CS_2 und Terpentinöl in allen Verhältnissen mischbar und in 31 Tln. absolutem A. l. Es absorbiert bei der Livacheschen Probe nach 2 Tagen 5,01, nach 4 Tagen 5,84 und nach 14 Tagen 6,84 Proz. Sauerstoff, bleibt bei der Elaïdinprobe flüssig und gibt im Tortellischen App. die Zahl 100. — Das *Tabaksamenöl* enthält etwa 25 Proz. Ölsäure, 15 Proz. Linolsäure und 32 Proz. Palmitinsäure neben geringen Mengen Stearinsäure. *Rh.*

Seifen. Wachsarten. — C. Stiepel. Verfahren zur Herstellung kieselsäurehaltiger Seifen[3]). — Neutralfette werden von Wasserglas nur schwer angegriffen, doch vermag dasselbe 100%ige dest. Fettsäuren ebenso rationell zu verseifen wie Soda und dergleichen. Infolge der Ggw. der fein verteilten Kieselsäure dürften die so erhaltenen *Seifen* ein größeres Reinigungsvermögen besitzen und als billige Hausseifen bald Eingang finden. Die Verseifung eines Neutralfettes, z. B. von Kokosöl, gelang mit Wasserglas nur beim mehrstündigen Erhitzen unter Druck, aber auch dann nur in technisch unvollkommener Weise. *Rh.*

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 9, 436—437; Ref. Chem. Centr. 75, I, 222. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, II, 315—321. — [3]) Seifenfabrikant 24, 225—227; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1112.

E. Raynaud in Spy, Belgien. Verfahren zum Festmachen von Flüssigkeiten, insbesondere Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, vermittelst natriumsilikathaltiger Natronseifen. [D. R.-P. Nr. 151 594] [1]). — Man beschwert die zum Festmachen dienende Natronseife mit 500 bis 600 Proz. Wasserglas. *Oett.*

H. Gießler und H. Bauer in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von nichtätzenden, aktiven Sauerstoff entwickelnden Seifen. [D. R.-P. Nr. 149 335] [2]). — Gewöhnlicher Grundseife wird das Alkali- oder Ammoniumsalz der Übersäuren des Bors oder C, gepulvert oder mit Paraffin, Lanolin, Vaselin usw. verrieben, zugesetzt. *Oett.*

Peter Krebitz in München. Verfahren zur Herstellung einer unlöslichen Seife, deren Beschaffenheit eine leichte Abscheidung des Glycerins ermöglicht. [D. R.-P. Nr. 155 108] [3]). — Das aus Neutralfett und einem Metallhydroxyd (Kalkmilch) bestehende Gemisch wird nach dem Erhitzen zum Sieden bei abgestelltem Feuer mehrere Stunden gedeckt stehen gelassen. *Oett.*

G. A. Raupenstrauch in Wien. Verfahren zur Herstellung von als Anstrich-, Imprägnierungsmittel bzw. als Desinfektionsmittel od. dgl. zu verwendenden Metallseifenlösungen. [D. R.-P. Nr. 148 794] [4]). — Man erhält als Anstrich-, Imprägnierungsmittel bzw. als Desinfektionsmittel zu verwendende Metallseifenlsgg., indem man auf irgend eine Weise Metallseifen (Cu-, Pb-, Al-, Zn-, Mg-, Sn-, Sb-, Ag-, Hg-, Mn-, Fe-, Ni- oder Co-Seifen) herstellt, welchen Phenole, Kresole, rohe Carbolsäuren u. dgl. beigemischt sind.

Nach einem weiteren Patent desselben unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 148 795] [4]) werden die Phenole usw. entweder ganz oder teilweise durch Teer-, bzw. Petroleumkohlenwasserstoffe ersetzt. *Oett.*

Rudolf Reiß in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung einer leicht absorbierbaren, salbenförmigen Salicylsäureseife. [D. R.-P. Nr. 154 548] [5]). — Neutrale oder überfette *Seife* wird, vollständig getrocknet, mit Vaselin und Salicylsäure gemischt. *Oett.*

Pio Lami. Verhalten der Alkaliseifen in wässeriger Lösung, ihre Vereinbarkeit mit Medikamenten und ihre Wirkung [6]). — Selbst verd. Seifenlsgg., die in der Wärme klar sind, trüben sich beim Abkühlen infolge der Fällung von Stearat und Palmitat. Die alkalische Rk. der Seifen wird, außer von den betreffenden Salzen, noch von den geringen Mengen kaum entfernbaren freien Alkalis bedingt. In alkoh. Lsg. ist die Dissoziation der organischen Salze nur gering, wird durch Zusatz von W. aber erhöht. — Seifen mit Quecksilberdicyanid, Resorcin, Phenol, Kreolin, Formalin und Kresolen geben stark antiseptische Lsgg., die bereits beim Waschen derart wirken, während Seifen mit Jodoform, Naphtalin, β-Naphtol, Kreosot, Terpentinessenz, weißem Präcipitat nur bei ganz rationellem Gebrauch eine derartige Wirkung zeigen. Von anderen Medikamenten üben ihre spez. Wirkung in Seifenlsgg. noch Zinkoleat, Gerbsäure, Natriumborat, Glycerin, Honig, Lanolin, Schwefel, Perubalsam, Benzoin und Campher aus, während Seifen mit Ätzsublimat,

---

1) Patentbl. **25**, 903. — 2) Daselbst, S. 575. — 3) Daselbst, S. 1660. — 4) Daselbst, S. 363. — 5) Daselbst, S. 1665. — 6) Boll. chim. farm. **43**, 49—54; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 830.

Borsäure, Aluminiumacetat, Salicylsäure, Kaliumalaun und Zinksulfophenolat keine dem Medikament zukommende Wirkung zeigten. *Rh.*

C. Stiepel. Die Untersuchung und Kalkulation der Seifen und seifenhaltigen Präparate mittels des Seifenanalysators nach Dr. C. Stiepel[1]). — Der gesetzlich geschützte App. des Vfs., Seifenanalysator genannt, besteht aus einem Erlenmeyerkolben mit angeschmolzenem seitlichen Rohr und einem Cylinder, der auf den Hals des Kolbens aufgesetzt werden kann. Man zers. die Seife im Erlenmeyerkolben mit Schwefelsäure, saugt diese ab, wäscht die abgeschiedene Fettsäure mehrmals mit W. unter Erwärmen aus und treibt dieselbe schließlich in den nunmehr auf den Hals des Kolbens aufgesetzten gewogenen Cylinder, in dem man die Fettsäure, eventuell unter Zusatz von Paraffin oder Stearin, erstarren läßt. *Rh.*

U. Roberto. Eine rasche und genaue Methode zur Analyse der Seife[2]). — Die in wenig W. gelöste Seife wird mit verd. H_2SO_4 zers., mit P.Ä. extrahiert und nach dem Waschen mit W. und A. mit $^1/_2$n-KOH und Phenolphtaleïn titriert. In einer zweiten Probe der Seife bestimmt man den Titer der Fettsäuren, indem man die abgeschiedenen gewaschenen und entwässerten Fettsäuren in alkoh. Lsg. mit derselben $^1/_2$n-KOH titriert. Das Gew. der Säuren, dividiert durch die Anzahl ccm der $^1/_2$n-KOH, gibt direkt den Titer der Fettsäuren an. Die Methode liefert durchweg etwas höhere Zahlen als das gewichtsanalytische Verfahren, da hierbei leicht Verluste infolge Verflüchtigung der Fettsäuren beim Trocknen eintreten. *Rh.*

Franz Goldschmidt. Zur Analyse der Kokos- und Kernölseifen[3]). — Zum Vorversuch scheidet Vf. in üblicher Weise die Fettsäuren ab, löst sie nach dem Waschen in Ä., trocknet die Lsg. durch entwässertes Natriumsulfat, filtriert durch ein trockenes Filter, verdunstet den Ä. bei 45 bis 50° und bestimmt in 2 g der Fettsäuren den Säuregehalt. Zur Seifenanalyse selbst wird die wäss. Lsg. der Seife im Scheidetrichter zers., die Fettsäure mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. zweimal mit W., dann mit etwas A. gewaschen und mit wäss. $^1/_2$ n-Lauge titriert. *Rh.*

P. Heermann. Über die Bestimmung geringer Mengen Ätznatron und Soda in Seifen[4]). — Die bisherigen Methoden zur Alkalibestimmung in Seifen sind nach Vf. unzuverlässig. Vf. empfiehlt, eine Lsg. von 5 bis 10 g Seife in etwa 250 ccm frisch ausgekochtem destillierten W. mit 10 bis 15 ccm einer konz. neutralen Chlorbaryumlsg. (300 g $BaCl_2$ auf 1 l) zu erwärmen, schnell durch ein Faltenfilter zu filtrieren bzw. die klare Fl. abzugießen und dann mit H_2SO_4 oder HCl und Phenolptaleïn zu titrieren. 1 ccm $^1/_{10}$ n-Säure = 0,0031 g Na_2O oder = 0,004 g NaOH. Diese Chlorbaryummethode ist besonders bei der Bestimmung geringer Alkalimengen zu empfehlen. Natriumcarbonat ermittelt man in der Seife entweder nach der Aussalzmethode des Vfs.[5]), indem man das Filtrat direkt mit Methylorange titriert (Bestimmung

[1]) Seifensiederzeit. 31, 279, 299, 314—315, 334—335; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1673—1674. — [2]) L'Industria chimica 6, 77—79; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1179. — [3]) Seifenfabrikant 24, 201—202; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1298. — [4]) Chemikerzeit. 28, 53, 60—61. — [5]) Färbereichemische Untersuchungen, S. 101.

von $Na_2CO_3 + NaOH$) und sodann ebenso nach Fällung mit Chlorbaryum verfährt (Bestimmung von NaOH); oder aber man leitet in die absolute alkoh. Lsg. der fein geschabten, getrockneten Seife CO_2 ein, bis alles NaOH in Na_2CO_3 übergeführt ist, filtriert, wäscht mit heißem absolutem A. nach und tritriert den in h. W. gelösten Filterinhalt mit $^1/_{10}$ n-Säure und Methylorange. Diese Carbonisationsmethode ist der Aussalzmethode vorzuziehen. — Zum qualitativen Nachweis von freiem Alkali ist Quecksilberchlorid im allgemeinen (außer bei Harzseifen) geeigneter als Quecksilbernitrat. *Rh.*

G. Kolbe. Die Bestimmung von freien Alkalihydraten und -carbonaten in Seifen [1]). — Die von Heermann [2]) angegebene Methode ist bereits früher [3]) von der Firma Wm. Waltke u. Co.-St. Louis beschrieben worden. Vielleicht wird man auch das Alkali in der Barytseife mittels Oxalsäure und Phenolphtaleïn bestimmen können, wie es Winkler angegeben hat. Wie Heermann, hält auch Vf. die Carbonisationsmethode für die geeignetste. *Rh.*

Otto Schmatolla. Über die Spaltung der Seifen [4]). — Bei Ggw. von W. findet, jedenfalls infolge dessen größerer Affinität zu der Alkalibase der Seife als zu der Fettsäure, eine Spaltung der Seife in eine saure und eine basische Seife statt. Neben dieser hydrolytischen Spaltung bewirken fett- und harzlösende Lösungsmittel, wie A., Kresol und Aceton, bei möglichster Abwesenheit von W., daß saure Seifen abgespalten werden, während eine basische Seife sich aus der Lsg. abzuscheiden sucht. Diese „umgekehrte Spaltung" wird, wie die hydrolytische, durch Wärmezufuhr stark begünstigt. Eine neutrale wasserarme Kalikokosölseife reagiert infolge umgekehrter Spaltung in alkoh. Lsg. gegen Phenolphtaleïn in der Kälte alkalisch, bei vermindertem A.-Gehalt — 30 bis 40 Proz. — neutral, bei Ggw. von wenig A. infolge hydrolytischer Spaltung wieder alkalisch. Die Methode von Heermann [5]) wird nach Vf. bei der Umsetzung einer in stark verd. (2 bis 4 %iger) rein wäss. Lsg. dissoziierten Seife mit Baryumsalz immer zu hohe Zahlen geben. *Rh.*

Franz Goldschmidt. Über die Spaltung der Seifen [6]). — Gegenüber den Ausführungen von Schmatolla [7]) verweist Vf. auf die Arbeiten von Krafft und Schülern [8]). Der Begriff „umgekehrte Spaltung" von Schmatolla ist wohl so zu erklären: Bei Ggw. von W. befinden sich die Seifen in hydrolytischer Spaltung, freie Fettsäure ist dementsprechend vorhanden. Auf Zusatz einer neuen, als Fettlösungsmittel wirkenden Phase findet tatsächlich eine selektive Auflösung bzw. Ausschüttelung der hydrolytisch abgespaltenen Fettsäure durch das organische Lösungsmittel statt, d. h., es handelt sich um eine ganz einfache Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, von denen das eine die Fettsäure der Seife entzieht. Diesem Vorgang muß aber eine Hydrolyse vorausgegangen sein. Oder aber, da Phenolphtaleïn eine, allerdings sehr schwache Säure ist, handelt es sich hierbei um die

[1]) Chemikerzeit. 28, 139. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Chemikerzeit. 21, 137; JB. f. 1897, S. 1361. — [4]) Chemikerzeit. 28, 212. — [5]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [6]) Chemikerzeit. 28, 302. — [7]) Vgl. vorstehendes Referat. — [8]) Ber. 27, 1747, 1755; JB. f. 1894, S. 878, 880.

Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren. In der Hitze gelangt das Phenolphtaleïn zur Bildung seiner rotgefärbten Anionen, während beim Abkühlen die Lsg. farblos wird und sich der Gleichgewichtszustand zugunsten der Fettsäure verschiebt. Der Grund dieses Verhaltens ist in einer großen Verschiedenheit der Temperaturkoëffizienten der Dissoziation für Phenolphtaleïn und Fettsäure zu suchen. — Entgegen Schmatolla[1]) wird bei der Heermannschen Methode durch die Chlorbaryumfällung das hydrolytische Gleichgew. in dem Sinne verschoben, daß alle Fettsäure in das Baryumsalz übergeführt wird, und nur das freie Alkali in Lsg. bleibt; zu hohe Werte sind daher theoretisch nicht zu erwarten. *Rh.*

Otto Schmatolla. Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen. Die Spaltung der Seifen[2]). — Bei den Methoden zur Bestimmung des Alkalis in Seifen auch nach Heermann[3]) hat man bisher nie den Carbonatgehalt der zur Verseifung dienenden Laugen berücksichtigt. Die einzig zuverlässige Methode ist nach Vf. das Aussalzen der Seife und die Bestimmung des Alkalis in der blank filtrierten Kochsalzlsg. mit Methylorange als Indicator. — Gegenüber Goldschmidt[3]) betont Vf., daß man von abgeschlossenen Arbeiten besonders auf dem Gebiete der Seifenchemie nicht reden könne. *Rh.*

Ragnar Berg. Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen; die Spaltung der Seifen[4]). — Schmatolla[1]) hat bei seinen Versuchen nicht nachgewiesen, daß es sich wirklich um Carbonate in den Laugen handelt, und ferner die Titration in zu verd. alkoh. Lsg. vorgenommen, während doch bekanntlich Fettsäuren und Seifen in 90 bis 95 %iger alkoh. Lsg. titriert werden müssen. Auch eine ganz CO_2-freie alkoh. Stearinsäurelsg. wird, mit CO_2-freier alkoh. KOH neutralisiert, nach Zusatz von 1 Tropfen HCl entfärbt; trotz dessen wird die Lsg. beim Kochen nach wenigen Minuten wieder rot, und man kann ziemlich lange HCl zusetzen, ohne daß die Lsg. bei andauerndem Kochen farblos bleibt. *Rh.*

L. Heermann. Über Alkalinität der Seifen[5]). — Gegenüber Schmatolla[6]) betont Vf., daß er die Dieterichsche Aussalzmethode für durchaus geeignet zur Bestimmung von $NaOH + Na_2CO_3$ halte, daß man aber durch direkte Titration mit Methylorange nicht das NaOH allein feststellen könne. Gerade das Carbonat, auf dessen Berücksichtigung Schmatolla so großen Wert legt, muß zuvor durch $BaCl_2$ gefällt werden. Auch nach erneuten Untersuchungen vom Vf. liefert die $BaCl_2$-Methode bei den in der Praxis in Betracht kommenden Konzz. durchaus zuverlässige Resultate, indem sämtliche Fettsäure als Ba-Salz gefällt, das zugehörige Alkali in Kochsalz übergeführt und nur das über die der Fettsäure äquivalente Menge hinaus von Anfang an vorhandene überschüssige Alkali auch als solches nach der Untersuchung gefunden wird. *Rh.*

Otto Schmatolla. Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen; die Spaltung der Seifen[7]). — Die Verbb. zwischen Alkalicarbonaten und Fettsäuren sind nach Vf. Additionsprodd. derselben, deren Zus. von der Bildungstemperatur, der Stärke und Beschaffenheit der Lsgg.

---

[1]) Vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Chemikerzeit. 28, 611—612. — [3]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [4]) Chemikerzeit. 28, 691. — [5]) Daselbst, S. 702. — [6]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [7]) Chemikerzeit. 28, 711.

abhängt. Der Stearinsäureversuch von Berg[1]) ist durch die umgekehrte, nicht hydrolytische Spaltung der Seifen zu erklären und bedarf noch der Kontrolle, da bei dem anhaltenden Kochen einer alkoh. Seifenlsg. doch Veränderungen anzunehmen sind. *Rh.*

Ragnar Berg. Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen; die Spaltung der Seifen[2]). — Die immer wieder auftretende Alkalescenz bei dem Versuche des Vfs. ist von Schmatolla[3]) mit Recht auf die Spaltung der Seife zurückgeführt worden. Aber einen Unterschied zwischen der Hydrolyse in wäss. und der in alkoh. Lsg., der Schmatollaschen „umgekehrten Spaltung", kann Vf. nicht erkennen. *Rh.*

Hugo Kühl. Bestimmung der Verseifungszahl des Bienenwachses nach v. Hübl[4]). — Vf. hat die verschiedenen Modifikationen der genannten Methode einer kritischen Durchsicht unterzogen, und zwar hält er die Röttgersche Modifikation, bei der 3 g *Wachs* am Rückflußkühler auf dem Drahtnetze 1 Std. bei kleiner Flamme verseift werden, für das sicherste und einfachste Verfahren. *Tr.*

Wiebelitz. Zur Prüfung des Wachses[5]). — Vf. bezweckt mit seiner Mitteilung, darauf hinzuweisen, daß man bei der Beurteilung von *Wachs* auf Grund der Verseifungszahl sehr vorsichtig sein muß und daß es erwünscht wäre, eine praktische, völlig erprobte Verseifungsmethode für Wachs auszuarbeiten, da den bisher empfohlenen Methoden, wie auch von Kühl schon nachgewiesen ist, gewisse Mängel anhaften. *Tr.*

P. Lemaire. Schneller Nachweis einer Wachsfärbung[6]). — Zum Nachweis einer etwaigen Auffärbung gelber Wachsproben fügt man zu der Lsg. von etwas Wachs in Chlf. 2 bis 3 Tropfen HCl, worauf Rotfärbung eintritt. Oder aber man verseift das Wachs mit Lauge und übersättigt dann mit HCl. Geht diese Rötung durch NH_3 in Blaßgrün über, so ist künstliche Färbung anzunehmen. Auf solche ist auch zu schließen, wenn beim Eindampfen von Wachs mit 1 ccm mit Borsäure gesättigtem W. zur Trockne eine Rotfärbung eintritt. *Rh.*

Wilhelm Hirschel. Die Untersuchung des Extraktionsbienenwachses[7]). — Das aus den Preßrückständen der Bienenwaben durch Benzin gewonnene *Extraktionswachs* bildet eine weiche, klebrige, dunkelbraune Masse, $D.^{15}$ 0,953 bis 0,957, Smp. 61,3 bis 62,5°, Jodzahl 31,2 bis 39,6, Säurezahl 23,3 bis 27,1, Buchners Säurezahl 11,9 bis 13,2, Verseifungszahl 92 bis 94,5 und Verhältniszahl 2,46 bis 2,95. Die Proben (3) unterscheiden sich danach, bis auf Smp. und D., von echtem Bienenwachs. Sie geben schwache Harzrkk., die Weinwurmsche Paraffinrk., wie wenn 5 Proz. Paraffin vorhanden wären, und bei der Fehlingschen Rk. auf Stearinsäure eine milchige Trübung. Die Jodzahl wird durch Bleichen erniedrigt, so daß sich Verfälschungen nur durch höheren Smp. und höhere D. werden erkennen lassen. *Rh.*

Richard Löwy. Die Untersuchung des Extraktionsbienenwachses[8]). — Gegenüber Hirschel[9]) betont Vf., daß es nicht angängig

---

[1]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 788. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Pharm. Zeitg. **49**, 492. — [5]) Daselbst, S. 513. — [6]) Bull. Soc. de Pharm. Bordeaux 1904, S. 182, durch Rev. intern. falsif. **17**, 123—124; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1768—1769. — [7]) Chemikerzeit. **28**, 212—213. — [8]) Daselbst, S. 348—349. — [9]) Vgl. vorstehendes Referat.

ist, bei *Extraktionsbienenwachs* eine Verfälschung anzunehmen, wenn bei sonst normalen Zahlen Smp. und D. höher sind. Denn das von Hirschel mit Unrecht als Typ gewählte rohe Extraktionswachs enthielt offenbar noch Teile des verwendeten Extraktionsmittels. *Rh.*

Wilhelm Hirschel. Zur Untersuchung des Extraktionsbienenwachses [1]). — Die Annahme Löwys [2]), daß die vom Vf. untersuchte Probe noch Lösungsmittel enthalten habe, weist dieser zurück. Auch hat die chemische Bleiche auf die Konstanten des Extraktionswachses kaum einen Einfluß. Verfälschungen der Extraktionswachse sind heute sehr oft anzutreffen, was ja auch bei der vielseitigen Anwendung von Kunstwaben in der Bienenzucht nicht zu verwundern ist. *Rh.*

Carleton Ellis in Boston. Verfahren zur Herstellung einer gelatinösen Masse zum Entfernen von Farbe und Firnis. [D. R.-P. Nr. 150881] [3]). — *Wachs* oder wachsartige Körper (Ceresin, Paraffin usw.) werden in einem flüssigen Kohlenwasserstoff (Benzol und dessen Homologe) oder in einem anderen geeigneten Lösungsmittel gelöst und hierauf das Wachs oder der wachsartige Körper durch Zusatz eines mit dem Lösungsmittel mischbaren A. in Form einer gelatinösen Masse wieder ausgefällt. *Oett.*

Thiosäuren. Sulfosäuren.

V. Auger. Über die Thioameisensäure [4]). — Vf. hat früher gezeigt, daß bei Einw. von H_2S auf Bleiformiat in geringer Menge eine kristallinische Substanz entsteht, welche aber nicht Thioameisensäure, sondern *Trithioformaldehyd* ist. Zur Herstellung der noch unbekannten Thioameisensäure ließ Vf. 1. auf Ameisensäure P_2S_5 einwirken, 2. verseifte er Phenylformiat durch NaSH. — P_2S_5 reagiert nicht auf sd., wasserfreie Ameisensäure, dagegen wirkt $NaPS_3$, erhalten durch Erhitzen äquimolekularer Mengen $P_2S_5 + Na_2S$, auf die Säure in der Kälte lebhaft ein, jedoch enthält das Reaktionsprod. nur 35 Proz. HCOSH, und eine Reindarst. der Thioameisensäure auf diesem Wege ist nicht möglich. Bessere Resultate wurden nach dem Kekuléschen Verfahren erzielt: Reines *Phenylformiat*, $HCOOC_6H_5$, wurde aus dem Rohprod. von Seifert [5]), welches 30 Proz. desselben neben Phenol enthält, erhalten durch Dest. im Vakuum und Abkühlen auf 0°, wobei ein Teil des beigemengten Phenols abgeschieden werden konnte; darauf wurde das Prod. mit Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin behandelt. Das durch Auskristallisierenlassen des gebildeten Phenylbenzoates und Fraktionieren des flüssigen Anteiles im Vakuum gewonnene reine *Phenylformiat* ist eine stark lichtbrechende Fl., welche bei — 45° zu einer amorphen Masse erstarrt. $Sdp._{25}$ 107°. Sdp. unter gewöhnlichem Druck 173° unter geringer Zers. $D.^0 = 1{,}0879$. Durch Mischen des Esters mit absoluter, alkoh. Lsg. von NaSH, Abdestillieren eines Teiles des A. und Versetzen der Lsg. mit Ä. erhält man das *Na-Salz der Thioameisen-*

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 480—481. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Patentbl. 25, 789. — [4]) Compt. rend. 139, 798—800; vgl. auch JB. f. 1903, S. 941. — [5]) J. pr. Chem. [2] 31, 647; JB. f. 1885, S. 1225.

säure, HCOSNa, in hygroskopischen weißen Nadeln. Man gelangt freien Thioameisensäure, wenn man das Na-Salz der Thioameisensä in der Kälte mit Ameisensäure zers. Durch Dest. des Reaktionspr im Vakuum und Auffangen des Destillates in einem durch Chlormet gekühlten Gefäß erhält man in geringer Ausbeute eine nicht krista sierende Fl., welche sich unter H_2S-Entw. polymerisiert und in weiße amorphe Masse übergeht. *Bsch*

J. Tröger und F. Volkmer. Über die Einwirkung von ät xanthogensaurem Kalium auf monohalogensubstituierte Fettsäuren so Fettsäurederivate [1]). — Bei den Versuchen der Vff. hatte es sich dar gehandelt, festzustellen, welchen Einfluß z. B. der in Acetamid, A essigester, Acetonitril usw. eingeführte *Xanthogenrest* auf verschied Reagenzien, wie Br, Phenylhydrazin usw., ausübt. Da Vff. aber zu p tiven Resultaten hierbei nicht gelangt waren, berichten sie über die diesen Untersuchungen gewonnenen *Xanthogensäurederivate*. *Exp mentelles*. *Xanthogenacetamid*, $C_5H_9NS_2O_2 = C_2H_5O.CS.S.$($.CONH_2$, aus äthylxanthogensaurem K und Monochloracetamid in Smp. 114°. *Xanthogenacetonitril*, $C_5H_7NS_2O = C_2H_5O.CS.S.CH_2.$(aus xanthogensaurem K und Monochloracetonitril in A. Dünnflüssi hellgelbes Öl. *Xanthogenessigsäuremethylester*, $C_6H_{10}S_2O_3 = C_2$H $.CS.S.CH_2.COOCH_3$, aus äthylxanthogensaurem K und Monoch essigsäuremethylester in A. Hellgelbes Öl. *Xanthogenessigsäurepro ester*, $C_8H_{14}S_2O_3 = C_2H_5O.CS.S.CH_2COOC_3H_7$, analog dem vori aus äthylxanthogensaurem K und Monochloressigsäurepropylester. H gelbes Öl. *Xanthogenacetessigester* aus äthylxanthogensaurem K Chloracetessigester in A. Rötlich dünnflüssiges Öl. *Xanthogen-α-prop säure*, $C_6H_{10}S_2O_3 = C_2H_5O.CS.S.C_2H_4.COOH$, aus xanthogensau K und α-Brompropionsäure in A. Gelblich grünes Öl. *Xanthogen buttersäure*, $C_7H_{12}S_2O_3 = C_2H_5O.CS.S.C(CH_3)_2.COOH$, aus ät xanthogensaurem K und Bromisobuttersäure. Hellgelbes dünnflüssi Öl. *Xanthogen-α-buttersäureäthyläther*, $C_9H_{16}S_2O_3 = C_2H_5O.C$S $.C_3H_6COO.C_2H_5$, aus äthylxanthogensaurem K und α-Brombuttersä äthylester. Hellgelbes dickflüssiges Öl. *Xanthogenaceton*, C_6H_{10}S $= C_2H_5O.CS.S.CH_2CO.CH_3$, aus äthylxanthogensaurem K Chloraceton. Dunkelbraunes Öl. *Methylxanthogenacetamid*, $C_4H_7S_2$($= CH_3O.CS.S.CH_2CONH_2$, aus methylxanthogensaurem K und Ch acetamid in A. Weiße glänzende schuppige Kristalle. Smp. 119°. *B*

O. Hammarsten. Über die Darstellung kristallisierter Tauroc säure [2]). — Die bisher in ganz reinem Zustande nicht leicht erhältli Säure wird nach folgendem Verfahren leicht gewonnen: Die n Tengström [3]) mit $FeCl_3$ und darauf mit Na_2CO_3 ausgefällte G wird mit HCl, NaCl und Ä. versetzt, worauf sich kristallisierte *Tauroc säure* ausscheidet. Man kann auch das mit NaCl niedergeschlag Taurocholat in alkoh. Lsg. mit HCl bzw. H_2SO_4 ausfällen, filtriert d von den Chloriden bzw. Sulfaten ab und schlägt mit Ä. nieder. Du Lsg. in A. und Ausfällen mit Ä. wird die Substanz in beiden Fä gereinigt. Die so erhaltene Säure bildet süß schmeckende Nadeln, l

[1]) J. pr. Chem. [2] **70**, 442—448. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 127—144; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1024. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**,

A., unl. in Bzl., Aceton, Chlf., l. in H_2O. Die Säure zerfließt an der Luft nicht, konnte aber ohne Zers. nicht auf 100° erhitzt werden. Nach Vf. konnte die Säure, als deren Zus. er $C_{26}H_{45}NSO_7 + H_2O$ fand, aus Dorsch-, Rinder- und Hundegalle hergestellt werden. Die Schwierigkeit bei Verarbeitung der Hundegalle bestand jedoch darin, daß diese wahrscheinlich zwei verschiedene Taurocholsäuren enthielt. Sicher konnte Vf. dies nicht angeben, da er eine Mischung Hundegalle von 4 verschiedenen Individuen verarbeitete. *Bsch.*

Aldehyde.

L. Bouveault. Bildungsarten und Darstellungsmethoden der gesättigten Aldehyde der Fettreihe [1]). — Eine Zusammenstellung der zur Darst. der Aldehyde bekannt gewordenen Methoden. Vf. teilt diese Methoden ein in solche Verfahren, welche Aldehyde erzeugen durch Hydrolyse, Hydratation, Isomerisation, Deshydratation, Oxydation und Hydrogenation von Stoffen mit gleichviel Wasserstoffatomen und in Aufbau- und Abbauverfahren. *Fro.*

L. Bouveault. Neue allgemeine synthetische Methode zur Darstellung der Aldehyde [2]). — Die festen und aromatischen disubstituierten Formiamide reagieren mit organischen Magnesiumhalogenverbb. nach der Gleichung: $H.CO.N(R)_2 + R'.MgCl = R'.CH<^{OMgCl}_{N(R)_2}$. Behandelt man das dabei entstehende Prod. mit Mineralsäuren, so zerfällt es unter Bildung von Aldehyd und Aminsalz: $R'.CH<^{OMgCl}_{N(R)_2} + 2HCl = R.CHO + NH(R)_2.HCl + MgCl_2$. Als Ausgangsmaterialien können verwendet werden *Dimethylformiamid*, am besten *Diäthylformiamid*, auch *Piperidylformiamid*, *Methyl-* und *Äthylformanilid*. Die ersten drei Formiamide entstehen aus Base und Säure. Piperidylformiamid wird durch einfache Dest. gereinigt, die anderen müssen über CaO destilliert werden. *Formyldiäthylamin* zeigt $Sdp._{15}$ 65° und verändert sich beim Aufbewahren nicht. Die substituierten Formanilide entstehen aus Formanilid, Halogenalkyl und Natriumalkoholat bei 100° im Rohre. *Methylformanilid* zeigt $Sdp._{20}$ 133 bis 134°, *Äthylformanilid* $Sdp._{20}$ 140° und Smp. 13,5°. — Zu dem auf die bekannte Art bereiteten Grignardschen Reagens wird in absolutem Ä. tropfenweise das Formamid eingetragen. Bei Kühlung werden die Ausbeuten besser. Das Prod. der Rk. wird mit W. und dann mit verd. H_2SO_4 behandelt. Der Ä. enthält dann den Aldehyd, die wäss. Lsg. das Salz des Amins, aus welchem das Amin wiedergewonnen werden kann. Der Aldehyd wird durch Bisulfitbehandlung von begleitenden Substanzen befreit. Als Nebenprodd. entstehen die entsprechenden doppelmolekularen Kohlenwasserstoffe und in kleinen Mengen basische Stoffe. So entsteht aus Isoamylmagnesiumchlorid und Dimethylformiamid das *Dimethylaminodiamylmethan*, $(CH_3)_2N.CH(C_5H_{11})_2$, $Sdp._{15}$ 110°, dessen Pikrat, $C_{13}H_{29}N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, bei 103° schm., so entsteht aus Tertiäramylmagnesiumchlorid

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1306—1322. — [2]) Daselbst, S. 1322—1327.

und Diäthylformiamid eine analoge, sehr verzweigte Verb., $(C_2H_5$. $CH(C_5H_{11})_2$, Sdp. 165 bis 166°, $Sdp._{11}$ 52°, welche sich leicht in Am und die Base $C_5H_{11}CH_2 . N(C_2H_5)_2$ zers. Im letzteren Falle ents neben der Base fast kein Aldehyd. — Aus Isobutylmagnesiumchl und Formopiperidid wurde so *Valeral*, aus Amylmagnesiumchlorid Dimethylformiamid *Isobutylacetaldehyd*, Sdp. 122°, dessen Semicarba bei 126° schm., erzeugt. Analog werden bereitet aus Octylchl *Nonylaldehyd*, $Sdp._{14}$ 81°, und aus Nonylchlorid *Decylaldehyd*, $Sdp._{11}$ dessen Semicarbazon bei 102° schm. Aus Tertiärbutylchlorid wu nur wenig *Pivalinaldehyd* (*Trimethylacetaldehyd*), dessen Semicarba bei 192° schm., erhalten, ebenso aus Tertiäramylchlorid *Äthyldimet acetaldehyd*, dessen Semicarbazon, $C_7H_{15}N_3O$, bei 153 bis 155° sc Cyklohexylchlorid liefert so *Hexahydrobenzaldehyd*, dessen Semicarba bei 176° schm., Brombenzol analog *Benzaldehyd*, Benzylchlorid eb *Phenylacetaldehyd* und Phenyläthylchlorid endlich *Hydrozimtalde* $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CHO$, $Sdp._{12}$ 100 bis 105°, dessen Semicarba $C_{10}H_{13}N_3O$, bei 127° schm. *Fr*

A. Béhal und Marcel Sommerlet. Über eine Methode zur I stellung der Aldehyde [1]). — Durch Einw. von Magnesiumverbb. n Grignard auf die Äther der Glycolsäureester werden die *Ätherox der α-Glycole*, $R(R_1)COH . CH_2OX$, bereitet. Die Rk. verläuft zunä nach folgender Beispielsgleichung: $2(CH_3)_2CH . CH_2MgCl + C_2H_5$ . . $CH_2 . OC_2H_5 = [(CH_3)_2CH . CH_2]_2C(OMgCl) . CH_2 . OC_2H_5 + C_2H_5OM$ Man versetzt die Magnesiumverb. eines Chlorürs, Bromürs oder Jo in äth. Lsg. tropfenweise mit dem Äthoxyessigsäureester, erwärmt d 6 Stunden auf dem Wasserbade, läßt erkalten, gießt auf Eis und g die berechnete Menge verd. H_2SO_4 hinzu. Hierdurch werden die bildeten Magnesiumverbb. zers.; die abgeschiedenen Öle werden gehoben und mit Dampf destilliert. Die Ätheroxyde selbst wer direkt oder bei den höheren Gliedern im Vakuum rektifiziert. werden dargestellt: *Äthoxy-1-methyl-2-propanol-2* (*Dimethyläth methylcarbinol*), $(CH_3)_2 : COH . CH_2OC_2H_5$, Sdp. 129°, $D._0$ 0,8937, 0,8786; *Äthoxymethen-3-pentanol-3* (*Diäthyläthoxymethylcarbi* $(C_2H_5)_2COH . CH_2OC_2H_5$, Sdp. 168°, $D._0$ 0,9094, $D._{15}$ 0,8961; *Äth methen-4-heptanol-4* (*Dipropyläthoxymethylcarbinol*), $(C_3H_7)_2C$. $CH_2OC_2H_5$, Sdp. 201°, $D._0$ 0,8887, $D._{19}$ 0,8716; *Äthoxymethen-4 methyl-2,6-heptanol-4* (*Diisobutyläthoxymethylcarbinol*), $[(CH_3)_2CH . C$: $COH . CH_2OC_2H_5$, $Sdp._{23}$ 112 bis 113°, $D._0$ 0,8796, $D._{18,5}$ 0,8618; *oxymethen-5-dimethyl-2,8-nonanol-5* (*Diisoamyläthoxymethylcarbi* $[(CH_3)_2CH . CH_2 . CH_2]_2 : COH . CH_2OC_2H_5$, $Sdp._{25}$ 143 bis 144°, 0,8740, $D._{15}$ 0,8595; *Diphenyläthoxyäthanol*, $(C_6H_5)_2 : COH . CH$. C_2H_5, $Sdp._{29}$ 209 bis 210°, $D._0$ 1,1147, $D._{19}$ 0,0940. — Alle d Körper werden durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110 115° in 3 bis 4 Stdn. in Aldehyde verwandelt. Hierbei wirkt die O säure wohl zuerst entwässernd: $(R)_2 . COH . CH_2 . OC_2H_5 = H_2O + (R$: $CHOC_2H_5$, und in zweiter Reihe hydrolysierend, indem sie sich se in Äthyloxalat verwandelt: $2 R_2C : CHOC_2H_5 + (COOH)_2 = 2$: $CHOH + (COOC_2H_5)_2$. Die hierbei gebildeten ungesättigten Alko

[1]) Compt. rend. **138**, 89—92; Bull. soc. chim. [3] **31**, 300—308.

lagern sich alsbald in Aldehyde um. So wurden dargestellt: *Isobutyraldehyd* (*Methyl-2-propanal*), Sdp. 61°, dessen Semicarbazon, wl. in P.Ä., bei 126° schm.; *Methylal-3-pentan* (*Diäthylacetaldehyd*), $(C_2H_5)_2:CH.CHO$, Sdp. 117 bis 118°, $D._0$ 0,8306, dessen Semicarbazon bei 93 bis 94° schm., dessen Oxim $Sdp._{34}$ 95° zeigt; *Methylal-4-heptan* (*Dipropylacetaldehyd*), $(CH_3.CH_2.CH_2)_2CH.CHO$, Sdp. 159 bis 161°, $D._0$ 0,8464, $D._{15}$ 0,8347, dessen Semicarbazon Smp. 100 bis 101°, dessen Oxim $Sdp._{47}$ 126° zeigt; *Methylal-4-dimethyl-2,6-heptan* (*Diisobutylacetaldehyd*), $(C_4H_9)_2CH.CHO$, Sdp. 185 bis 188°, $D._0$ 0,8376, $D._{15}$ 0,8265, dessen Semicarbazon bei 140° schm.; *Methylal-5-dimethyl-2,8-nonan* (*Diisoamylacetaldehyd*), $(C_5H_{11})_2CH.CHO$, $Sdp._{11}$ 103 bis 105°, $Sdp._{23}$ 116 bis 119°, $D._0$ 0,8401, $D._{15}$ 0,8261, dessen Oxim, $Sdp._{23}$ 153°, mit Acetanhydrid ein Nitril, $Sdp._{19}$ 129 bis 131°, liefert. An der Luft oxydiert sich dieser Aldehyd leicht zu *Diisoamylessigsäure*, Smp. 46 bis 47°. Ebenso wird dargestellt *Diphenyläthanal*, $(C_6H_5)_2CH.CHO$, $Sdp._{10}$ 168 bis 170°, $D._0$ 1,1187, $D._{19}$ 1,1048, dessen Oxim, Smp. 120°, in *Diphenylessigsäurenitril*, Smp. 74°, übergeführt werden kann. Dieselben Resultate können mit dem Phenoxyessigsäureäthylester erzielt werden; so liefert derselbe mit Magnesiumäthylbromür *Diäthylphenoxymethylcarbinol* (*Phenoxy-1-äthyl-2-butanol-2*), $(C_2H_5)_2COH.CH_2OC_6H_5$, $Sdp._{12}$ 140 bis 142°, und dieser mittels Oxalsäure den oben beschriebenen Diäthyläthanal. *Fro.*

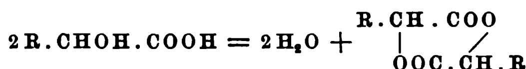
A. E. Tschitschibabin. Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde [1]). — Durch Einw. magnesiumorganischer Verbb. auf Ameisensäureester hat Vf. einzelne Aldehyde, nämlich Benzaldehyd und Propionaldehyd, in geringen Ausbeuten erhalten. Bei der Einw. magnesiumorganischer Verbb. auf o-Ameisensäureester entstehen in wechselnden Ausbeuten Acetale: $HC(OR)_3 + R_1MgJ = R_1.CH(OR)_2 + ROMgJ$. Die Acetale können natürlich zu den Aldehyden aufgespalten werden. So wurden dargestellt: das gewöhnliche *Acetal*; *n-Butyraldehyd*, Sdp. 75°, D.° 0,9103; das *Acetal des Isopropylessigsäurealdehyds*, Sdp. 180 bis 182°; das *Acetal des Benzaldehyds*, Sdp. 220 bis 222°, und *Benzaldehyd*; das *Acetal des Phenylessigsäurealdehyds*, Sdp. 245 bis 246°; *p-Brombenzaldehyd*, Smp. 57°, und dessen Acetal; *Anisaldehyd* und Aldehyde aus Magnesiumallyljodid und Menthylbromid. *Fro.*

E. E. Blaise. Methode zur Darstellung der Aldehyde und zum methodischen Abbau der Säuren [2]). — Die ersten Glieder der fetten Aldehyde können leicht durch Oxydation der entsprechenden Alkohole dargestellt werden, bei höheren Gliedern ist sowohl das Ausgangsmaterial schwerer zu beschaffen, als auch die Anwendbarkeit der Oxydationsrk. beschränkt. Dagegen kann man die fetten Säuren auch der höheren Glieder leicht beschaffen und diese nach der Methode von Hell-Volhard, modifiziert durch Marcilly-Blaise, in *α-Bromfettsäuren* verwandeln. α-Bromfettsäuren aber können durch Kochen mit 25 %iger KOH leicht in die entsprechenden *α-Oxyfettsäuren* übergeführt werden. Letztere lassen sich im allgemeinen aus Chlf. umkristallisieren und zer-

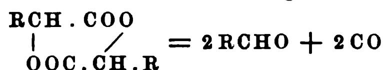
---

[1]) Ber. **37**, 186—188. — [2]) Compt. rend. **138**, 697—699; Bull. soc. chim. [3] **31**, 483—493.

fallen bei der trockenen Dest. nach der Endgleichung R.CHOH.C(= RCHO + CO + H_2O in W., Kohlenoxyd und *Aldehyde.* Die einanderfolge von Rkk. stellt also eine einfache Methode zur D der Aldehyde und gleichzeitig zum Abbau der Fettsäuren zu den 1 C-Atom ärmeren Aldehyd dar. — Erhitzt man eine α-Oxysäure sichtig, so beobachtet man, daß sich zuerst kein Gas, sondern nur und zwar so viel W. entwickelt, als bei der Bildung eines Lactids gespalten wird. Demnach verläuft die erste Phase dieser Rk. nach Gleichung:



Der Destillationsrückstand besteht in der Tat aus einem Gemenge Lactid und Polylactiden, aus dem man durch Dest. im Vakuum of kristallinisches Lactid isolieren kann. Die zweite Phase der Rk. läuft in der Hauptsache nach der Gleichung:



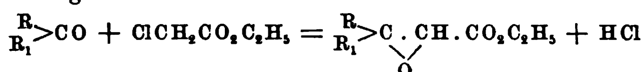
also unter Bildung von Kohlenoxyd, dem etwas CO_2 beigemengt ist, von Aldehyd. In der Nebenrk. bildet sich auch etwas ungesät Säure, welche entweder nach der Gleichung:



oder durch Entwässerung beigemengten Ausgangsmaterials entsta ist. Bei der praktischen Ausführung der Dest. ist Wert darau legen, daß ganz reines Ausgangsmaterial verwendet wird, insbeson daß die Oxysäure frei von Bromfettsäure ist. 100 bis 150 g we am besten auf einmal verarbeitet und erst bis zur Abspaltung Wassers erhitzt. Erst dann wird die Temperatur bis auf gegen gesteigert und die Zers. so langsam geleitet, daß nur alle 2 bis 3 kunden ein Tropfen destilliert. Das Destillat, welches aus sauren neutralen Prodd. besteht, wird nicht mit Alkalicarbonaten behandel es damit meist untrennbare Emulsionen liefert, sondern durch fra nierte Dest., ev. im Vakuum, getrennt. Man löst das Dest. vorher i und trocknet die Lsg. durch Na_2SO_4. — Aus α-Bromcapronsäure e Vf. durch KOH die bereits bekannte *α-Oxycapronsäure,* welche bei Dest. *n-Pentanal*, Sdp. 101 bis 102°, dessen Oxim bei 52° und de Naphtocinchoninsäure bei 255 bis 260° schm., liefert. Neben Aldehyd werden isoliert *αβ-Hexensäure*, Smp. 33°, und *β-γ-Hexens* $Sdp._{17}$ 106 bis 110°, und das *Lactid der Oxycapronsäure*, Smp. 65° Durch Bromierung der Pelargonsäure wird *α-Brompelargonsäure*, d Äthyläther $Sdp._{25}$ 138 bis 140° zeigt, gewonnen und diese durch K in *α-Oxypelargonsäure*, Smp. 70°, übergeführt. Der Äthyläther d Oxysäure schm. bei 23 bis 24°, das Anilid derselben bei 69 bis 70° Acetylverb. zeigt $Sdp._{10}$ 171 bis 174°. Bei der Dest. der α-Oxycap säure werden eine ungesättigte feste Säure, wohl *αβ-Nonylens* $Sdp._{17}$ 139 bis 142°, das *Lactid der Oxypelargonsäure*, Smp. 77°, *Octanal*, $Sdp._{32}$ 81°, dessen Oxim bei 58 bis 59°, dessen Semicarb

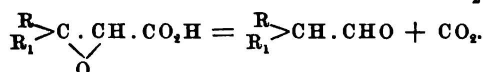
bei 101° schm. und dessen Diäthylacetal bei 221 bis 223° siedet, gewonnen. — Analog werden aus Oxylaurinsäure *Undekanal*, ebenso aus Oxymyristinsäure *Tridekanal*, $Sdp._{24}$ 152°, und aus Oxypalmitinsäure *Pentadekanal*, $Sdp._{25}$ 185°, gewonnen. Alle drei letztgenannten Aldehyde gehen aber sogleich in feste Trimere über. *Fro.*

Georges Darzens. Allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde mit Hilfe von substituierten Glycidsäuren [1]). — Ketone und Monochloressigester werden durch trockenes Natriumäthylat in der Kälte nach der Gleichung:



$$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>CO + ClCH_2CO_2C_2H_5 = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\underset{\diagdown O \diagup}{C\,.\,CH}.CO_2C_2H_5 + HCl$$

zu β-disubstituierten Glycidestern vereinigt. Verseift man letztere mittels Alkali, so erhält man sehr stabile Salze. Setzt man aber die Säuren aus diesen Salzen in Freiheit, so zerfallen die niedrigen Glieder von selbst, die höheren Glieder bei der Vakuumdest. in CO_2 und Aldehyde:



$$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\underset{\diagdown O \diagup}{C\,.\,CH}.CO_2H = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>CH.CHO + CO_2.$$

So werden bereitet aus:

	Sdp. des β-disubstituierten Glycidäthers	Sdp. des Aldehyds	Smp. des Semicarbazons
Aceton	$Sdp._{760}$ 163—168°	—	—
Methylisohexylketon . .	$Sdp._{30}$ 151—152°	$Sdp._{40}$ 90°	60°
Methylheptylketon . . .	$Sdp._{19}$ 155—156°	$Sdp._{20}$ 105—106°	66—67°
Methylnonylketon . . .	$Sdp._{16}$ 165—170°	$Sdp._{16}$ 119—122°	85°
Acetophenon	$Sdp._{20}$ 153—159°	$Sdp._{19}$ 95—97°	153—154°
Methylkresylketon . . .	$Sdp._{16}$ 160—164°	$Sdp._{19}$ 107—108°	159—160°
p-Äthylacetophenon . .	$Sdp._{19}$ 210—215°	$Sdp._{20}$ 118—120°	—
Benzylaceton	$Sdp._{16}$ 175—180°	$Sdp._{19}$ 129—130°	70—72°
Phenylpropylketon . . .	$Sdp._{18}$ 155—158°	$Sdp._{28}$ 122—123°	115—116°
Isobutylacetophenon . .	$Sdp._{16}$ 175—180°	$Sdp._{30}$ 153°	185—186°
Methylcyklohexanon . .	$Sdp._{15}$ 131—132°	$Sdp._{16}$ 66—67°	138—139°

Fro.

Herbert E. Burgess. Notiz über die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in ätherischen Ölen und ähnlichen Substanzen [2]). — Die seitherigen Methoden: Ausschütteln mit $NaHSO_3$, NH_2OH, Cyanessigsäure, Semioxamazid haben eine Reihe von Übelständen. Zu empfehlen ist dagegen die *Sulfitmethode*: 5 ccm Öl werden mit einer gesättigten Lsg. von neutralem Na_2SO_3 und einigen Tropfen Phenolphtaleïn unter Erwärmen auf dem Wasserbade geschüttelt, mit 10%iger Essigsäure neutralisiert und die Vol.-Verminderung in dem graduierten Kolbenhals abgelesen. Die Rk. ist wahrscheinlich folgende [3]): $R.CHO + Na_2SO_3 + H_2O = R.CH(OH)(SO_3Na) + NaOH$; $R_1CO + Na_2SO_3 + H_2O = R_1C(OH).(SO_3Na) + NaOH$. Untersucht wurden *Bittermandelöl*,

[1]) Compt. rend. **139**, 1214—1217. — [2]) Analyst **29**, 78—88. — [3]) Vgl. dagegen das nachfolgende Referat.

Benzaldehyd, *Anisaldehyd*, *Kümmelöl*, *Carvon*, *Cassiaöl*, *Zimtöl*, *Z*
aldehyd, *Citral*, *Citronellal*, *Cuminaldehyd*, *Dillöl*, *Lemongrasöl*, *Kra*
minzöl, *Poleiöl*. Bei letzterem und Cuminaldehyd wird das Phe
phtaleïn zweckmäßig durch Lackmus ersetzt. *Thujon* reagiert n
mit Na_2SO_3. *Citronenöl*, *Orangenöl* und einige andere müssen vor
nach einer vom Vf. schon früher [1]) angegebenen Methode konz. werd
90 Proz. des Öls werden bei 15 mm Druck abdestilliert, der Rest
Wasserdampf übergetrieben und, wie oben, mit Na_2SO_3 behandelt.

Samuel S. Sadtler. Eine basische Reaktion aromatischer
fetter Aldehyde [2]). — Die *Aldehyde* reagieren mit Na_2SO_3 in folgen
Weise: $R.CHO + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = R.C(OH)(NaHSO_3)_2 + 2Na$
$+ H_2O$. Dies kann zur *Bestimmung der Aldehyde in ätherischen Ö*
benutzt werden. 5 oder 10 g Öl werden in einem Erlenmeyerkolben
$^1/_2$ n-KOH neutralisiert: Indicator Rosolsäure, alsdann werden 25 b
50 ccm einer 20%igen Na_2SO_3-Lsg. zugefügt, welche vorher bei Wass
badtemperatur mit $^1/_2$ n-HCl neutralisiert werden. Es tritt sofort e
Rotfärbung ein, welche unter fortwährendem Erwärmen und Umschütt
durch successiven Zusatz von $^1/_2$ n-HCl beseitigt wird. *Citral* und *Vani*
gaben gute Resultate, auch eignet sich die Methode zum *Nachweis*
Formaldehyd in Wasser (bis herab zu 0,0001 Proz.) und *Milch*, *Ac*
im *Holzgeist*, *Acetaldehyd* im *Kornsprit*. *Fa*

Samuel S. Sadtler. Methode zur Bestimmung gewisser Aldeh
und Ketone in ätherischen Ölen [3]). — Nicht nur ungesättigte Aldeh
reagieren mit Na_2SO_3 [4]), wie Tiemann annahm, sondern auch gesätti
Allerdings scheint die Rk. durch Doppelbindungen und andere Grup
beeinflußt zu werden: *Carvon* reagiert glatt, der isomere *Japancamp*
gar nicht. Ferner gilt die Rk. auch für *Ketone*: $R.CO.R + 2Na_2S$
$+ 2H_2O = R.C(NaSO_3)_2.R + 2NaOH + H_2O$. *Citronenöl*, *Lem*
grasöl, *Zimtöl*, *Cassiaöl* u. a. wurden nach der schon früher [2]) angegeben
Methode untersucht. *Fa*

Giuseppe Velardi. Über den Nachweis von Aldehydverbindun
und über die Konstitution des Nitrosodimethylanilins [5]). — Die Benz
sulfonhydroxamsäure von Oskar Piloty kann zum Nachweis von Al
hyden benutzt werden, da sie Nitrosyl (NOH)″ abspalten kann, welc
mit den Aldehyden unter Bildung von Hydroxamsäuren reagiert. Letzt
aber geben mit $FeCl_3$ eine charakteristische Rotfärbung. In der
kann Vf. mit wenigen Tropfen äther. Öl den Nachweis der Ggw.
Aldehyden in denselben führen. Bei den ungesättigten und gemisch
Aldehyden läßt sich dieser Nachweis gleichfalls leicht führen, als a
versucht wurde, aus dem Prod. der Rk. die betreffenden Hydroxa
säuren als Cu-Salze zu isolieren, fiel die geringe Ausbeute auf.
untersucht daher die beim Citronellal erhaltenen Prodd., indem er
der Fällung die alkalische Fl. mit Ä. extrahiert, und findet basis
Prodd., die Fehlingsche Lsg. reduzieren und mit Nitroprussidnatri
die Hydroxylaminrk. geben. Daraus wird geschlossen, daß auch
Doppelbindungen Nitroxyl addieren und daß so Oxime entsteh

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 1176 (1901). — [2]) J. Frankl. Inst. 157, 231—2
Amer. J. Pharm. 76, 84—87. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 303—305. — [4]) V
das vorangehende Referat. — [5]) Gazz. chim. ital. 34, II, 66—74.

$R.CH:CH.R \longrightarrow R.C(:NOH).CH_2.R$. — Auch Bromaldehyd reagiert mit Nitroxyl, bei dieser Rk. wird aber das Br durch die KOH herausgenommen, und es entsteht die *Glycolhydroxamsäure*, $HOCH_2.C(OH):NOH$, isoliert als Cu-Salz, $C_2H_3NO_3Cu$. Dem Nitrosodimethylanilin, dem Baeyer und Caro die Formel $NO.C_6H_4N(CH_3)_2$ zuerteilen, will Vf. die Formel $C_6H_4\left\langle{}^{N(CH_3)_2}_{N}\right\rangle O$ geben, weil es mit Nitrohydroxylaminsäure in das *Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamin*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N(NO)OH$, übergeht, dessen Ba-Salz, $C_{16}H_{20}N_6O_4Ba + 2H_2O$, analysiert wurde. Dargestellt werden *cinnamylhydroxamsaures Kupfer*, $C_6H_5CH:CH.C\left\langle{}^{O}_{NO}\right\rangle Cu$, *citronellalhydroxamsaures Kupfer*, $C_{10}H_{17}NO_2Cu + 2H_2O$, und *Citronellalhydroxamsäure*, $C_{10}H_{19}NO_2$, Smp. 72 bis 74°, *Geranylhydroxamsäure*, ein Öl, und deren Kupfersalz, $C_{10}H_{15}NO_2Cu$. *Fro.*

H. Henriet. Über die Gegenwart von Formaldehyd in der atmosphärischen Luft [1]). — Außer der *Ameisensäure* hat Vf. in der Luft noch eine Verb. entdeckt, welche Fehlingsche Lsg. reduziert und blaue Jodstärke entfärbt. Um die Verb. zu isolieren, bedient sich Vf. der Nebelfeuchtigkeit und konz. von dieser auf dem Wasserbade 30 bis 40 l auf etwa 200 ccm. Die nun orangegelb gefärbte Fl. scheidet etwa $CaSO_4$ aus, wird filtriert und destilliert. Das Destillat enthält neben *Ameisensäure* einen Aldehyd, welchen Vf. als *Formaldehyd* erkennt. Nachgewiesen wird dieser Aldehyd mittels der Rkk. von Lebbin, von Farnsteiner, durch seine Rk. mit Dimethylanilin und H_2SO_4 (Bildung von Michlers Hydrol) und durch seine Umwandlung in HCN. Letztere wird durch Hydroxylaminchlorhydrat bewirkt. Formaldehyd liefert mit Hydroxylamin das Aldoxim: $CH_2O + H_3NO = CH_2:NOH + H_2O$, dieses aber zerfällt in W. und Blausäure: $H_2CNOH = H_2O + HCN$, welche mit den bekannten Mitteln nachgewiesen wird. Vf. schließt, daß in der Luft der hygienisch wichtige Formaldehyd vorhanden sei, und versucht ihn zu bestimmen, indem er filtrierte Luft über HgO bei 250° leitet und die dabei gebildete CO_2 bestimmt. Die so gewonnene CO_2 (abzüglich der präformierten) gestattet den Schluß, daß $^1/_{100000}$ bis $^5/_{100000}$ der Luft aus Formaldehyd bestehen. *Fro.*

H. Henriet. Bestimmung des atmosphärischen Formaldehyds [2]). — Die durch Glaswolle filtrierte Luft wird über auf 250° erhitztes HgO und dann durch Kaliapparate geleitet. Die Gewichtszunahme der Kaliapparate gibt die Summe der Geww. der präformierten und der durch Oxydation des *Formaldehyds* gebildeten CO_2 an. Durch einen Versuch in einem gleichartigen, aber nicht mit HgO beschickten App. wird die präformierte CO_2 bestimmt. Vf. überzeugt sich durch besondere Versuche davon, daß 1. zugesetzter Formaldehyd bei dieser Versuchsanordnung durch HgO bei 250° annähernd quantitativ in CO_2 verwandelt wird, und 2. daß zugesetztes Bzl. bei dieser Anordnung durch HgO nicht oxydiert wird. So wird der Einwand ausgeschlossen, daß

---

[1]) Compt. rend. **138**, 203—205. — [2]) Daselbst, S. 1272—1274.

die in der Luft vorkommenden Kohlenwasserstoffe die Quelle der lytisch gefundenen CO_2 sein könnten. Ameisensäure kommt als An niumsalz in so geringen Mengen in der Luft vor, daß sie bei Formaldehydbestimmung vernachlässigt werden darf. In normaler findet Vf. so 2 bis 6 g Formaldehyd in 100 cbm, eine enorme Me wenn man bedenkt, daß Ozon in dieser Luftmenge nur zu 1 bis vorkommt. *Fr*

H. Henriet. Über den atmosphärischen Formaldehyd [1]). — Einwand gegen die Entdeckung von 2 bis 6 g *Formaldehyd* in 100 Luft besteht darin, daß schon 2 g Formaldehyd in diesem Quan Luft dieselbe irrespirabel machen würden. Wird viel Luft durch geleitet, so wird dasselbe durch die Ggw. von Formaldehyd reduzier Die Reduktionsfähigkeit solchen W. nimmt jedoch zu, wenn dass mit H_2SO_4 versetzt und erhitzt wird. Vf. schließt nun, daß in Luft eine Verb. des Formaldehyds enthalten sein könne, welche d Erhitzen mit Säuren spaltbar ist. *Fr*

A. Trillat. Über die normale Anwesenheit von Formaldehy den Produkten der Verbrennung und im Rauch [2]). — Vf. findet in Prodd. der Verbrennung aller gewöhnlichen Brennstoffe: Holz, Kol Papier usw., Formaldehyd, welchen er noch in einer Verdünnung $^1/_{100000}$ mit Dimethylanilin kolorimetrisch nachweisen kann. Holz Cellulosederivate geben am meisten Formaldehyd. Die Menge des so stehenden Aldehyds ist nicht unabhängig von der Art der Wände Ofens; metallische Oberflächen im Ofen erhöhen die Ausbeute an Fo aldehyd. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß der von anderen Forsch nachgewiesene Formaldehyd aus dem Rauch der großen Städte stam zumal da die meisten Verbrennungen an metallischen Wänden vor gehen dürften. *Fr*

A. Trillat. Über die Bildung von Formaldehyd bei der Verb nung von Tabak [3]). — Vf. stellt fest, daß die verschiedenen Sorten Tabak in den verschiedenen, beim Rauchen üblichen Formen, als Zigar Zigaretten und Pfeifentabak, beim Rauchen *Formaldehyd* entwickeln, bestimmt dessen Menge kolorimetrisch mittels Dimethylanilin. Formaldehyd tritt übrigens, wie auch der Acetaldehyd, nicht in fre Zustande im Rauch auf, sondern in Verb. mit den stickstoffhalti Basen des Rauches. *Fr*

O. Blank. Über Formaldehyd [4]). — Vf. beschreibt die Darstellun verfahren für Formaldehyd und die praktische Verwendung dieses P *Bsch*

A. Seyewetz und Gibello. Über neue Polymere des Fo aldehyds [5]). — 100 g *Trioxymethylen* werden mit 75 ccm W. u Rückfluß erhitzt. Im Kühler setzen sich weiße Kristalle, l. in W., in A., unl. in Ä., viel mehr l. in Na_2SO_3, als Trioxymethylen vom S 123° ab. Wird die wäss. Lsg. auf die Hälfte eingedampft, so schei sich Flocken, l. in W., wl. in A., unl. in Ä., Smp. 96 bis 97°, ab. Mutterlauge gibt an Ä. eine weitere Substanz, l. in W., A. und Ä., S

---

[1]) Compt. rend. 139, 67—68. — [2]) Daselbst 138, 1613—1615. — [3]) selbst 139, 742—744. — [4]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 578—587. [5]) Compt. rend. 138, 1225—1227.

69°, ab. Die mit Ä. erschöpfte Fl. enthält noch eine Substanz, die mit dem *Paraformaldehyd* von Lösekann identisch sein dürfte. *Fro.*

Körber. Über das Verhalten des Formaldehyds gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln [1]). — Die noch nicht abgeschlossenen Versuche des Vfs. hatten den Zweck, das Verhalten des HCOH gegenüber wenig dissoziierten Lösungsmitteln festzustellen. Geprüft wurden in diesem Sinne Chlf., Ä. und Bzl., die hierbei entstehenden Prodd. müssen noch genauer untersucht werden. Bei Chlf., besonders in Ggw. von Sonnenlicht, entsteht ein *Diformaldehyd*, $(CH_2O)_2$. Vf. will die Versuche fortsetzen und die Umwandlungsfähigkeit der verschiedenen Polymeren prüfen. *Tr.*

Clemens Kleber. Eine einfache quantitative Bestimmung des Formaldehyds und Paraformaldehyds [2]). — Konz. Na-Disulfit wird mit so viel NaOH versetzt, daß der Geruch nach SO_2 völlig verschwindet, und dann mit so viel W. verd., daß 30 ccm der Lsg. genau 50 ccm n-NaOH entsprechen, wenn Phenolphtaleïn als Indicator verwendet wird. 5 ccm der Formaldehydlsg., mit Phenolphtaleïn versetzt, werden genau neutralisiert und mit obiger Disulfitlsg. bis zum Verschwinden der Rötung titriert. Bei verd. Lsg. ist zum Schluß etwas zu erwärmen. Jeder ccm obiger Disulfitlsg. gibt 1 g Formaldehyd in 100 Vol. der Lsg. an. 2 g Paraformaldehyd, in W. gelöst, werden ebenso titriert. Jeder ccm Disulfitlsg. = 0,05 g Paraformaldehyd. *Fro.*

A. Seyewetz und Gibello. Über die Bestimmung des Formaldehyds und seiner Polymeren [3]). — 20 ccm einer ungefähr 20%igen Lsg. von Na_2SO_3 werden mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlsg. und mit titrierter H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Rotfärbung versetzt. Hat man so die zur Entfärbung notwendige Menge H_2SO_4 bestimmt, so löst man 0,5 bis 0,7 g *Trioxymethylen* oder *Formaldehyd* in 20 ccm der Na_2SO_3-Lsg. auf, versetzt mit Phenolphtaleïn und titriert mit H_2SO_4. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $6\,Na_2SO_3 + 2\,(HCOH)_3 + 3\,H_2SO_4 = 2\,[3\,NaHSO_3 + (HCOH)_3] + 3\,Na_2SO_4$, es bilden sich also Natriumsulfat und die gegen Phenolphtaleïn neutrale Bisulfitverb. des Trioxymethylens oder Formaldehyds. Die Methode gibt rasch gute Resultate. Zur Ausführung muß ein Überschuß an Na_2SO_3 und nur so viel Phenolphtaleïn genommen werden, daß die Färbung eben sichtbar ist. *Fro.*

L. Vanino. Zur Titration des Formaldehyds [4]). — Vf. hat früher [5]) für die pharmazeutische Praxis die Jodmethode von Romijn zur Bestimmung des Formaldehyds empfohlen. Da inzwischen weitere Ausführungsvorschläge mitgeteilt sind, so bespricht Vf. auch diese, ist jedoch der Ansicht, daß die Romijnsche Methode vor den Methoden von Peska, sowie von Smith den Vorzug verdient, weil sie einheitlichere Zahlen liefert und kürzere Zeit zur Ausführung beansprucht. *Tr.*

L. Vanino und L. Seemann. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf verschiedene anorganische Verbindungen [6]). — Formaldehyd sowie Paraformaldehyd wirken auf HNO_3 (1,48 bis 1,138) unter NO-

---

[1]) Pharm. Zeitg. **49**, 608. — [2]) Pharmaceut. Review **22**, 94—95; Chem. Centr. **75**, I, 1108. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 691—694. — [4]) Pharm. Centr.-H. **45**, 259—261. — [5]) JB. f. 1903, S. 951. — [6]) Pharm. Centr.-H. **45**, 733—735.

Entw. ein: $4\,HNO_3 + 3\,HCOH = 4\,NO + 5\,H_2O + 3\,CO_2$. Di einer Nebenrk. sich bildende N-Menge ist im Verhältnis zu derjen des NO hierbei nur gering. HCOH ist daher sehr geeignet zur B von nitrosen Dämpfen. Analog der HNO_3 wirken Nitrate in Ggw. H_2SO_4. Festes NO_2ONH_4, mit Paraformaldehyd erhitzt, gibt n wenig NO_2 reichlich N gemäß der Gleichung: $N_2O + HCOH =$ $+ HCOOH$. N_2O wirkt auf HCOH in der Kälte gar nicht ein. H methylentetramin gibt mit HNO_3 nach längerem Kochen eine p liche und stürmische NO_2-Entw. Die Einw. von HCOH auf I H_2SO_4 führt bei 90° zu Kohle, während in der Kälte vorsichtiges fügen von HCOH zu konz. H_2SO_4 Polymerisation bedingt. Die beute an *Paraformaldehyd* ist am günstigsten bei 50 g HCOH auf H_2SO_4. Läßt man P_2O_5 auf 40%ige HCOH-Lsg. einwirken, so steht Kohle, während beim Eintragen von P_2O_5 in eine Formali Paraformaldehyd sich bildet. T

F. M. Litterscheid und K. Thimme. Über die Einwirkung Chlorwasserstoff auf wässerige Formaldehydlösung und Trioxymethyl — Die Arbeiten von Lösekann, von v. Hemmelmayr, von Gr und Maselli, von Litterscheid und von Coops, welche sich alle der Einw. von HCl auf Formaldehyd befassen, geben voneinander weichende Resultate. Insbesondere wollen verschiedene Autoren dieser Rk. *Chlormethylalkohol*, $Cl.CH_2OH$, beobachtet haben, eine V die Litterscheid nicht auffinden konnte. Um alle diese Widerspr zu lösen, bringen Vff. die fraglichen Prodd. in äther. Lsg. mit Trime amin oder Pyridin zusammen und isolieren die Additionsprodd Chloroplatinate oder Aurochlorate. Dabei ergibt sich, daß in ke Falle *Chlormethylalkohol* entsteht. Bei der Einw. von HCl auf me alkoholhaltigen Formaldehyd entstehen dagegen *Chlormethylä* $ClCH_2OCH_3$, isoliert als *Trimethylaminadditionsprod.*, $CH_3O.C$ $(CH_3)_3Cl$, und als dessen Pt-Salz, $[ClN(CH_3)_3CH_2OCH_3]_2PtCl_4$, 227 bis 228°, *Dichlormethyläther*, $ClCH_2.O.CH_2Cl$, isoliert als *methylaminplatinchloridverb.*, $[ClN(CH_3)_3.CH_2]_2O.PtCl_4 + H_2O$, 238 bis 241°, und als Aurochlorid, $[ClN(CH_3)_3.CH_2]_2O.AuCl_3$, *Dic trioxymethylen*, $ClCH_2O.CH_2O.CH_2Cl$, isoliert als *Trimethylaminpl chloridverb.*, $[ClN(CH_3)_3.CH_2O]_2CH_2.PtCl_4$, Smp. 235 bis 240°, *Dichlortetroxymethylen*, isoliert als *Trimethylaminplatinchlorid* $[ClN(CH_3)_3.CH_2O.CH_2]_2O.PtCl_4$, anscheinend amorph. Nur der dieser Körper, der Chlormethyläther, verdankt seine Entstehung der von Methylalkohol: $H_2CO + CH_3OH + HCl = ClCH_2.O.CH_3 +$ Demzufolge fehlt nur dieser in dem Prod. der Einw. von HCl auf methylalkoholfreie Formaldehydlsg. Im übrigen werden bei diesem such dieselben Verbb., zum Teil aber als *Pyridinplatinchloridverbb.* als *Pyridinaurochloridverbb.* isoliert, nämlich von *Dichlormethylä* $(C_5H_5N.Cl.CH_2)_2O.PtCl_4$, Smp. 239°, und $(C_5H_5N.Cl.CH_2)_2O.2\,A$ vom *Dichlortrioxymethylen*, $(C_5H_5N.Cl.CH_2O)_2CH_2.PtCl_4$, Smp. 240°, und $(C_5H_5N.Cl.CH_2O)_2CH_2.2\,AuCl_3$, Smp. 175°, und vom *chlortetroxymethylen*, $(C_5H_5N.Cl.CH_2O.CH_2)_2O.2\,AuCl_3$, Smp. bis 155°, und $(C_5H_5N.Cl.CH_2.O.CH_2)_2O.PtCl_4$, Smp. 240°.

[1]) Ann. Chem. **334**, 1—49; JB. f. 1903, S. 784.

Dichlortrioxymethylen, $ClCH_2.O.CH_2.O.CH_2Cl$, ist übrigens identisch mit dem *Bichlormethylal*, welches Sonay durch Chlorierung des Methylals, $CH_3O.CH_2.OCH_3$, erhalten hat, wie sich Vff. durch besondere Versuche überzeugen. — An der Hand ihrer Beobachtungen kritisieren Vff. eingehend die Arbeit von Coops und kommen zu dem Resultat, daß dieser Autor für die Existenz der drei Verbb.: $HOCH_2Cl$, ferner $HO.CH_2O.CH_2Cl$ und $HO.CH_2O.CH_2O.CH_2Cl$, welche er nachgewiesen haben will, nicht den geringsten Beweis erbracht habe und daß daher diese Körper aus der Literatur zu streichen seien. — Vff. wiederholen endlich die Versuche von Grassi und Maselli, welche trockenen HCl bei 180° auf trockenes Trioxymethylen einwirken ließen. Auch hierbei entstehen, wie mit der oben erwähnten Methode nachgewiesen wird, *Dichlormethyläther* und *Dichlortrioxymethylen*, aber nicht, wie Grassi und Maselli behaupten, neben Chlormethylalkohol. Es ist nach der Ansicht der Vff. überhaupt nicht denkbar, daß ein Chlormethylalkohol in Ggw. von überschüssigem HCl sich bilden oder im HCl-Strome sich destillieren lassen könne. *Fro.*

Louis Henry. Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom. Über das Hydroxylbromür des Methylens [1]). *Fro.*

H. Geisow. Über die Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden [2]). — Nach Blank und Finkenbeiner wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf *Formaldehyd* in alkal. Lsg. unter Bildung von Ameisensäure und Wasserstoff. Vf. stellt fest, daß in neutraler und schwach saurer Lsg. Formaldehyd durch Wasserstoffsuperoxyd in CO_2 und Wasserstoff gespalten wird: $H_2CO + H_2O_2 = CO_2 + H_2O + H_2$. Um zu ermitteln, ob der Wasserstoff aus dem Formaldehyd oder aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammt, wird die Oxydation mit Baryumsuperoxyd bewirkt. Dabei verläuft die Rk. nach der Gleichung: $H_2CO + BaO_2 = BaCO_3 + H_2$. Also auch in diesem Falle wird Wasserstoff entwickelt. In der Hoffnung, eine Darstellungsmethode für Kohlenwasserstoffe zu finden: $H_3C.CH:O + BaO_2 = BaCO_3 + CH_4$, läßt Vf. Baryumsuperoxyd auf Acetaldehyd einwirken. Hierbei wird aber ein Teil des Aldehyds zu CO_2 und H_2O verbrannt, ein anderer verharzt. Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd oxydieren den Formaldehyd lediglich zu Ameisensäure, nie bis zu CO_2. *Fro.*

Julien Drugman und William Ernest Stockings. Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Formaldehyd und Acetaldehyd [3]). — Sättigt man eine verd. wäss. Lsg. von *Formaldehyd* in Abwesenheit von HCl bei 30 bis 50° mit H_2S, so entsteht nach einigen Stunden ein weißer, flockiger Niederschlag, Smp. nach dem Trocknen 85 bis 110°, Hauptbestandteil die Verb. $3CH_2S.CH_2O$ [4]). Die Rk. erfolgt auch in Ggw. von Acetaldehyd, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigsäure, so daß sie zum *Nachweis von Formaldehyd* (bis zu 0,1 Proz.) dienen kann. Wird die Lsg. vor dem Sättigen mit H_2S stark mit HCl angesäuert, so entsteht *Trithioformaldehyd*, $(CH_2S)_3$, Smp. nach dem Umkristallisieren aus Aceton 216°. *Acetaldehyd* gibt

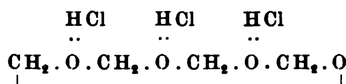
---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**, 16—25; JB. f. 1903, S. 951. — [2]) Ber. **37**, 515—520. — [3]) Chem. News **89**, 260. — [4]) Vgl. Baumann u. Fromm, Ber. **22**, 2600; JB. f. 1889, S. 1465.

beim Sättigen seiner wäss., von HCl freien Lsg. mit H_2S keine
sondern eine ölige Ausscheidung. Die HCl-haltige Lsg. liefert je
Umständen ganz verschiedene Prodd. Wenn der Gehalt an Acetald
nicht über 20 Proz., derjenige an HCl etwa 20 Vol.-Proz. beträgt
entsteht bei 50 bis 60° ein *Thioderivat*, das an den kälteren Stelle
Form langer, glänzender Nadeln vom Smp. 75 bis 78° sublimiert.
entsteht nicht, wenn außer Acetaldehyd auch Formaldehyd zugegen
Wäss. Lsgg. von Propyl- und Isobutylaldehyd verhalten sich gegen
ähnlich wie diejenigen des Acetaldehyds. F

Carl Goldschmidt. Über Reaktionen mit Formaldehyd[1]
Dimethylanilin und Formaldehyd liefern in alkoh. Lsg. *Tetrame
diamidodiphenylmethan*. Monomethylanilin liefert mit Formaldehy
Ggw. von HCl eine Reihe noch nicht untersuchter Verbb., über
demnächst berichtet werden soll. F

Marcel Descudé. Einwirkung des Phosphortrichlorids auf
thanal[2]). — I. *Polyoxymethylen* reagiert in Ggw. von wenig $ZnCl_2$
PCl_3 analog wie mit organischen Säurechloriden. Es entsteht näm
in erster Phase ein Phosphorigsäureester: $PCl_3 + 3CH_2O = P(OCH$
welcher in zweiter Phase unter Bildung von *Dichlormethyläther* zer
$2P(OCH_2Cl)_3 = P_2O_3 + 3ClCH_2.O.CH_2Cl$. Wird Trioxymeth
mit einer Spur $ZnCl_2$ versetzt und tropfenweise mit PCl_3 behande
entsteht unter lebhafter Rk. ein Prod., welches durch Dest. getr
wird. Das Destillat besteht aus *Dichlormethyläther*, Sdp. 102 bis
der zähe Rückstand aus dem Phosphorigsäureester, welcher bei
Dest. Formaldehyd entwickelt und sich mit W. unter Bildung
phosphoriger Säure zers. Durch besondere Versuche überzeugt sich
daß der Dichlormethyläther nicht durch Einw. von HCl auf Formald
entstanden ist. Die Einw. von PCl_3 auf Trioxymethylen ist ein
quemes Verfahren zur Darst. des Dichlormethyläthers. II. Bei der E
von PCl_3 auf eine konz. wäss. Lsg. von Formaldehyd erhält Vf. n
phosphoriger Säure ein sehr zersetzliches Prod., welches der Fo
$4CH_2O + 3HCl$ entspricht. Vf. studiert die Zers. dieses Stoffes d
W. und durch Wärme und kommt zu dem Schlusse, daß eine Verb
Formel:



mit vierwertigem Sauerstoff vorliege. Diese Resultate werden gegen
Ansichten von Coops und von Lösekann verwertet. F

Emil Alphonse Werner. Kondensation von Formaldehyd
Aceton. Vorläufige Mitteilung[3]). — Nach Zusatz von etwas A
reagieren *Formaldehyd* und *Aceton* in unverd. Zustande sehr hefti
wäss. Lsg. langsamer. Das Prod. ist ein amorphes, orangegelbes P
von eigentümlichem Geruch und der empirischen Formel C_4H_5O,
A., Aceton, Eisessig, wl. in Bzl., Chlf., Ä., unl. in W. Mit Br gil
HBr und ein *Monobromderivat*: dunkelbraunes Pulver. F

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 59. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 787—793. — [3]) C
News **90**, 265.

C. Glücksmann. Der Formaldehyd als analytisches Reagens [1]. — Durch diese Mitteilung verweist Vf. auf genannten Aldehyd als Reagens auf phenolartige Stoffe. Formaldehyd ergänzt in mancher Hinsicht $FeCl_3$, übertrifft dieses aber in einzelnen Fällen. Zur Ausführung der Rk. löst man die Substanz in 2 ccm konz. HCl, versetzt mit etwa 1 ccm HCOH und erhitzt zum Sieden. Es kann hierbei eine charakteristische Färbung oder eine Fällung oder beides zugleich eintreten. Geprüft sind vom Vf. Phenol, Gallussäure, Pyrogallol, Salicylsäure, Gallusgerbsäure, Antipyrin, Atropin, Apomorphin, Codeïn, Chinin, Cocaïn, Coffeïn, Kreosot, Morphin, β-Naphtol und verschiedene nicht reagierende Stoffe. Oben genanntes Reagens eignet sich auch zur Unterscheidung von Isomeren. *Tr.*

C. Glücksmann. Der Formaldehyd als analytisches Reagens [2]. — Zweck dieser Mitteilung ist es, an einigen typischen Beispielen den zahlenmäßigen Beweis für die quantitative Brauchbarkeit der Formaldehydkondensationsmethode zu führen. Diese Methode gestattet in einfacher exakter Weise, Phenole und die zu den Phenolen gehörenden Gerbstoffe zu bestimmen. Bei dieser Methode wird ein wäss. alkoh. Auszug der Droge mit einer Mischung von rauchender HCl und HCOH-Lsg. auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit W. aufgenommen, im Gooch-Tiegel gesammelt, bei 95° getrocknet und dann gewogen. Bei Katechu, Cortex Chinae, Extr. Ratanhiae rad., Tinctura Gallarum und Rotwein hat Vf. die genannte Methode geprüft und die Formaldehydzahl ermittelt. *Tr.*

G. Ellrodt. Vergleichende Untersuchungen über die Desinfektionsfähigkeit des Formalins in verschiedenen Lösungen [3]. — Vf. prüft, ob bei Formalinseifeulsg. Seife oder Spiritus verstärkend oder abschwächend auf *Formalin* einwirken. Geprüft sind Hahnsche Formalinseife, spirituöse Formalinseife, Formalinspiritus, wäss. Formalinlsg., wäss. Formalinseife und Seifenspiritus in ihrem Verhalten gegen Milzbrandsporen, Staphylokokken, Coli und Pyocyaneus. Die Desinfektionsfähigkeit der Lsgg. erwies sich den einzelnen Bakterien gegenüber als eine ganz verschiedene. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. *Tr.*

Chemische Werke „Hansa“, G. m. b. H. in Hemelingen bei Bremen. Verfahren zur Herstellung von Lösungen sonst unlöslicher oder schwer löslicher Antiseptica. [D. R.-P. Nr. 149273] [4]. — Thymol, Salol und Menthol werden in einer neutralen Seifenlsg. aufgelöst und dann mit Formaldehyd versetzt. Das Prod. ist in jedem Verhältnis in W. l. *Oett.*

Alfred Stephan in Groß-Lichterfelde W. bei Berlin. Verfahren zur Darstellung einer Santalolformaldehydverbindung. [D. R.-P. Nr. 148944] [5]. — Behandelt man *Santalol* oder *Santelöl* mit *Formaldehyd* bei Ggw. von wäss. Mineralsäuren, so erhält man eine balsamartige, gelbe Fl., welche mit W. wieder in Santalol und Formaldehyd zerfällt. Das Prod. soll zur Heilung von Nephritis und Cystitis Verwendung finden. *Oett.*

---

[1]) Pharm. Post 37, 413—414. — [2]) Daselbst, S. 533—534. — [3]) Pharm. Zeitg. 49, 155—156. — [4]) Patentbl. 25, 439. — [5]) Daselbst, S. 513.

Max König in Alfeld a. d. Leine. Verfahren zur Desinfektion von Saatgetreide mittels Formaldehyds. [D. R.-P. Nr. 153594][1]). — Das mit Formalin behandelte Getreide wird so hoch erhitzt, daß dadurch die Keimfähigkeit nicht leidet, und dann stark gelüftet. *Sd.*

W. Kerp. Über die schweflige Säure im Wein. 1. Abhandlung. Allgemeines über die schweflige Säure im Wein. 2. Abhandlung. Über die aldehydschweflige Säure im Wein [2]). — Hierüber wurde bereits berichtet [3]). *A.*

W. Kerp. Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren [4]). — Die gebundenen schwefligen Säuren, d. h. die Additionsprodd. von Aldehyden oder Ketonen mit schwefliger Säure, sind in wäss. Lsg. mehr oder weniger in ihre Komponenten gespalten. Der Grad der Spaltung hängt von der Temperatur, der Konz. der Lsg. und den spez. Eigenschaften des betreffenden Aldehyds oder Ketons ab. Die Rkk. vom Typus $R.CHO + H_2SO_3 \rightleftarrows R.CH(OH).SO_3H$ sind also umkehrbar und führen zu Gleichgewichten. Die nähere Bestimmung der Gleichgewichte wurde an den *Na-Salzen* der *formaldehyd-*, *acetaldehyd-*, *benzaldehyd-*, *aceton-* und *glucoseschwefligen Säure* ausgeführt. Die Darst. des *glucoseschwefligsauren Na* geschah durch wochenlanges Einleiten von SO_2 in eine wäss. Lsg. von Glucose und Na_2CO_3, Fällung mit A. und Behandlung der öligen Abscheidung mit absolutem A. Es kristallisiert wasserfrei in dichten, verfilzten Nadeln, ll. in W., ziemlich l. in Methylalkohol, wird sehr erheblich durch den Luftsauerstoff oxydiert. — Werden die wäss. Lsgg. der Na-Salze der gebundenen schwefligen Säuren mit J titriert, so wird zunächst nur das abgespaltene Na_2SO_3 oxydiert; dadurch ist das Gleichgewicht gestört, und entsprechend dem Massenwirkungsgesetze schreitet der Zerfall bis zu einem neuen Gleichgewichte fort. Durch fortgesetzte Titrationen ward für jede Lsg. eine ganze Reihe (meist über 40) Gleichgewichtszustände erhalten, die eine Berechnung der Zerfallkonstanten erlaubten. Die letzteren verhalten sich für formaldehyd-, acetaldehyd-, benzaldehyd-, aceton-, glucoseschwefligsaures Na wie 1 : 20 : 875 : 35200 : 1817000; in derselben Reihenfolge betragen die Dissoziationsgrade der einzelnen Salze in $^1/_{10}$ n-Lsg.: 0,097, 0,45, 2,98, 14,58, 74,61 Proz. Die acetaldehydschweflige Säure ist hydrolytisch sehr wenig, elektrolytisch dagegen sehr weitgehend dissoziiert, muß also im Gegensatz zur schwefligen Säure als eine starke Säure angesehen werden. — Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Gleichgewichte, in Verb. mit gleichzeitig von Rost ausgeführten pharmakologischen Versuchen sind von Wichtigkeit für die Beurteilung des Vorkommens von SO_2 in Nahrungsmitteln. — In einem Nachtrage beschäftigt sich Vf. mit einer Arbeit von K. Farnsteiner über den gleichen Gegenstand [5]). *A.*

H. Schmidt. Über das Vorkommen der schwefligen Säure in Dörrobst und einigen anderen Lebensmitteln [6]). — Zum Nachweise

[1]) Patentbl. 25, 1336. — [2]) Arbb. Kais. Ges.-Amt 21, 141—179; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 53—58; vgl. auch JB. f. 1903, S. 954. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 871 f. — [4]) Arbb. Kais. Ges.-Amt 21, 180—225, 372—376. — [5]) Vgl. das zweitnächste Referat. — [6]) Arbb. Kais. Ges.-Amt 21, 226—284; vgl. Kerp, Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 53—58 u. JB. f. 1903, S. 954.

von SO_2 in Nahrungsmitteln eignet sich am besten das Verfahren, an einem Uhrglase einen Tropfen sehr verd. Jodstärkelsg. oder Kaliumjodatstärkelsg. über das zerkleinerte und in einem Glasschälchen mit H_3PO_4 angesäuerte Untersuchungsobjekt zu bringen. Die Bestimmung der SO_2 erfolgt am besten nach dem Destillationsverfahren. SO_2 kommt im geschwefelten Dörrobst in gebundener Form vor, und zwar ist sie wahrscheinlich hauptsächlich an Glucose gebunden. Wegen der starken hydrolytischen Spaltung der glucoseschwefligen Säure [1]) muß die hygienische Beurteilung der SO_2 in Früchten eine ganz andere sein als im Wein, wo sie in Form der sehr gering gespaltenen acetaldehydschwefligen Säure vorhanden ist [2]). An der Luft geht der SO_2-Gehalt der Früchte nur sehr unbedeutend zurück, wohl aber bei der küchenmäßigen Zubereitung. *A.*

K. Farnsteiner. Über organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln [3]). — Vf. nimmt, wie er schon früher [4]) mitgeteilt hat, an, daß in geschwefelten Früchten und Säften SO_2 organisch gebunden ist, und zwar soll der Zucker an dieser Bindung beteiligt sein. Die Ausführung der J-Titration zur Bestimmung von SO_2, sowie die bei der Analyse zu berücksichtigenden Umstände werden eingehend beschrieben. Untersucht wurden zuerst Lsgg. von Citronensäure, Äpfelsäure, Glycerin, Tannin; dieselben zeigten nach längerer Aufbewahrung keinen Gehalt an gebundener SO_2. Peptonlsg. enthielt 890 mg freie und 20 mg gebundene SO_2. Von Zuckerarten wurden untersucht: Glucose, Fructose, Saccharose, Invertzucker, Maltose, Lactose, Raffinose, Arabinose, Mannose, Galactose. Glucose bindet SO_2 bis zu einem Gleichgewichtszustande, die freie Säure wirkt hemmend auf die Geschwindigkeit der Bindung. Vf. geht dann zur Untersuchung einer großen Zahl von natürlichen Prodd., wie Fruchtsäften, Weinen, Sirupen, in bezug auf ihr Verhalten gegen SO_2 über. Die Ergebnisse werden diskutiert. Bei der Glucose läßt sich gesetzmäßige Abhängigkeit von der Konz. der Komponenten und dem Gehalt an der zugesetzten Säure erkennen. Das stärkste Bindungsvermögen besitzt die Arabinose, eine Pentose; ihr folgen die Hexosen: Mannose, Galactose, Glucose. In dritter Reihe stehen die Disaccharide: Lactose und Maltose; den Schluß macht ein Trisaccharid, die Raffinose. Aus den Untersuchungen des Vf. folgt, daß die betrachteten natürlichen Körper, mit Ausnahme der Stärkesirupe, SO_2 an andere Stoffe als Glucose gebunden enthalten. Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Glycerin, Gerbstoff und vermutlich auch Eiweißkörper und Pektinstoffe kommen hierfür nicht in Betracht. Es läßt sich feststellen, daß in Früchten SO_2 größtenteils organisch gebunden ist. Aber bei dem Extrahieren der Früchte gehen Veränderungen der Verbb. von SO_2 vor sich, so daß sich der Bestimmung des wahren Gehaltes an freier und gebundener SO_2 Schwierigkeiten entgegenstellen. *Ba.*

A. Beythien. Über die Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel, insbesondere den jetzigen Stand der Beurteilung

[1]) Vgl. das vorstehende Referat. — [2]) Vgl. das vorletzte Referat. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 449—470. — [4]) Daselbst 5, 1124 (1902).

geschwefelten Dörrobstes[1]). — Vf. gibt in einem auf der Jahre sammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchem gehaltenen Vortrage eine Übersicht über die Entw. und den g wärtigen Stand der Frage, ob SO_2 als Konservierungsmittel zul ist. Behandelt werden die Nahrungsmittel: Wein, Hopfen, Bier, Fl Obst- und Gemüsekonserven. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Schwefeln des Dörrobstes ist zur Konservierung unzweckmäßig führt leicht zu Täuschungen des Publikums. Die von manchen Au gefundene Bindung der SO_2 ist wegen der Unbeständigkeit dieser V ohne entscheidende Bedeutung. Es empfiehlt sich, zur Untersuc und Regelung dieser Frage Maßnahmen zu treffen. I

Emilio Gabutti. Über eine Unterscheidungsreaktion zwi Chloral und Butylchloral[2]). — *Chloral* gibt mit Pyrogallol in r H_2SO_4 eine blaue Färbung, welche durch viel W. in eine gelbbr übergeht. *Butylchloral*, $Cl_3C.CH_2.CH_2CHO$, gibt mit diesem Re eine weinrote, durch viel W. in Violett übergehende Farbe. Gem beider geben violette bis blaue Färbungen. Die Rk. kann neben Smp. und der Bildung von Chlf. zum Nachweis der Verfälschung Butylchloral mit dem billigeren Chloral dienen. F

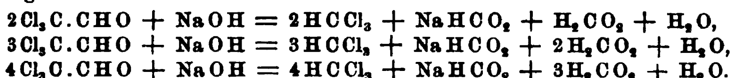
F. Giolitti. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlo — Die Einw. von PCl_5 auf ein Gemisch von *Aceton* und *Chloral* zu Kondensationszwecken eingeleitet wurde, ergab ein Gemenge schiedener Substanzen, unter denen *Tetrachloräthylen*, C_2Cl_4, is wurde. Bei der Einw. von PCl_5 auf Chloral erhält Vf. *Pentachlorä* Sdp. 156 bis 160°, und eine ölige, schwere, stechend riechende, rauch Fl., welche Sdp. 238 bis 242° zeigt, der Formel $Cl_6C_2HO_2P$ ents und die Hälfte ihres Chlors an $AgPO_3$ abgibt. Diese Substanz d der Formel $Cl_3C.CH{<}^{O}_{O}{>}PCl_3$ entsprechen. Hiermit steht im klang, daß nur die Hälfte des angewendeten PCl_5 verbraucht w daß ferner die Hälfte des Chlorals in Pentachloräthan übergeführt Das bei dieser Überführung gebildete $POCl_3$ wird von der an Hälfte des Chlorals zu der neuen Verb. addiert. Der Formel der n Verb. entspricht auch ihre Zers. durch NH_3 in Chlf., Ammonium phat und Ammoniumformiat. F

Emil Alphonse Werner. Die Zers. von Chloralhydrat Natriumhydroxyd und gewisse Salze[4]). — Vf. sucht den Mechani der bekannten Rk. zwischen *Chloralhydrat* und Alkali zu ergrü welche für gewöhnlich durch die Gleichung $Cl_3C.CHO + N$ $= HCCl_3 + NaHCO_2$ ausgedrückt wird. Zunächst wird festge daß Chloralhydrat weder durch verd. H_2SO_4 bei 150°, noch durch Essigsäure bei 170°, noch durch W. bei 250° in Chlf. und Ameisen zerlegt wird. Die in manchen Lehrbüchern aufgeführte Glei $Cl_3C.CHO + H_2O = HCCl_3 + HCO_2H$ ist also durchaus falsc Wird Chloralhydrat mit der berechneten Menge NaOH gemischt

---

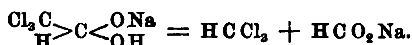
[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 36—53; vgl. auch 1903, S. 1002. — [2]) Boll. chim. farm. 42, 777—778; Ref. Chem. Cent I, 480—481. — [3]) Gazz. chim. ital. 34, I, 247—253. — [4]) Chem. Soc. 1376—1381.

unmittelbar darauf titriert, so zeigt sich, daß 7 bis 8 Proz. Chloralhydrat noch nicht zers. sind, dagegen ist die Zers. nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade sofort vollständig. Ferner wird gezeigt, daß durch 1 Mol. NaOH 2 Moll. Chloralhydrat bei 120°, 3 Moll. Chloralhydrat bei 160°, 4 Moll. Chloralhydrat bei 180° quantitativ nach den folgenden Gleichungen zers. werden:



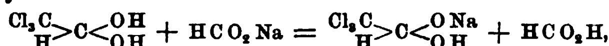
$$2Cl_3C.CHO + NaOH = 2HCCl_3 + NaHCO_2 + H_2CO_2 + H_2O,$$
$$3Cl_3C.CHO + NaOH = 3HCCl_3 + NaHCO_2 + 2H_2CO_2 + H_2O,$$
$$4Cl_3C.CHO + NaOH = 4HCCl_3 + NaHCO_2 + 3H_2CO_2 + H_2O.$$

Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, daß Chloralhydrat auch durch Salze zersetzt werden könnte. In der Tat wird das Hydrat, während es gegen Formiat, Acetat, Oxalat und Succinat bei Zimmertemperatur beständig ist, bei erhöhten Temperaturen von diesen Salzen quantitativ in Chlf. und Ameisensäure zerlegt. Steigende Mengen von Essigsäure, welche zu dem Gemisch von Chloralhydrat und Acetat gegeben werden, hindern die Rk. nicht, erfordern nur etwas höhere Temperaturen. Auch die Natriumsalze der HCl, H_2SO_4 und H_3PO_9 können bei 120 bis 170° Chloralhydrat zerlegen, aber nicht $CuSO_4$ und $FeSO_4$. — Vf. erklärt seine Resultate damit, daß in erster Phase ein Salz des Chloralhydrats selbst entsteht, welches sofort zerfällt:



$$\overset{Cl_3C}{\underset{H}{}}\!>C<\!\overset{ONa}{\underset{OH}{}} = HCCl_3 + HCO_2Na.$$

Bei höherer Temperatur reagiert das Formiat augenscheinlich mit Chloralhydrat:



$$\overset{Cl_3C}{\underset{H}{}}\!>C<\!\overset{OH}{\underset{OH}{}} + HCO_2Na = \overset{Cl_3C}{\underset{H}{}}\!>C<\!\overset{ONa}{\underset{OH}{}} + HCO_2H,$$

und liefert so das zersetzliche Chloralhydratsalz. Dies letztere entsteht auch bei Einwirkung von anderen Natriumsalzen auf Chloralhydrat bei höheren Temperaturen. Die Tatsachen, daß das Diacetylderivat, $Cl_3C.CH(OAc)_2$, nur durch sd. NaOH, das Trichloracetal, $Cl_3C.CH(OC_2H_5)_2$, auch durch sd. NaOH nicht gespalten werden, stehen im Einklang mit dieser Erklärung. *Fro.*

F. Hoffmann-La Roche u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Chloralacetonchloroform. [D. R.-P. Nr. 151188][1]). — Chloral oder Chloralhydrat und Acetonchloroform werden in mol. Mengen miteinander erwärmt. Das Chloralacetonchloroform, $(CH_3)_2C.CCl_3.O.CH(OH).CCl_3$, besitzt die pharmakodynamische Eigenschaft seiner Komponenten und einen nur ganz schwach campherartigen, nicht brennenden Geschmack. *Oett.*

K. A. Hofmann. Über die Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberchloridlösungen[2]). — Durch Einw. von gereinigtem Acetylengas auf eine Lsg. von $HgCl_2 + NaCl$ in W. entsteht ein weißes Pulver, welches beträchtlich mehr Chlor enthält als der Trichlormercuracetaldehyd, in seinen Rkk. aber mit demselben übereinstimmt. Vf. sieht den zuerst entstehenden Körper als ein Zwischenprod. an, aus dem durch W. unter Hydrolyse eines Chloratoms Trichlormercuraldehyd entsteht. Aus kochsalzfreier Sublimatlösung schlägt Acetylen fast reinen *Trichlormercuraldehyd*, $(ClHg)_3C.CH:O$, nieder. *Fro.*

---

[1]) Patentbl. **25**, 964. — [2]) Ber. **37**, 4459—4460.

J. Rainer. Über das Aldol des synthetischen Isopropyla aldehyds[1]). — Um die Widersprüche zu lösen, die sich über das *Isopropylacetaldehyd* dargestellte Aldol in den Angaben verschiede Autoren finden, stellt Vf. Isopropylacetaldehyd synthetisch rein dar verwandelt ihn in sein Aldol. Der Aldehyd wurde sowohl durch D von valeriansaurem und ameisensaurem Calcium, als auch aus synth schem Amylalkohol durch Oxydation gewonnen. Der synthetische Am alkohol wurde aus Isobutylmagnesiumbromid und Formaldehyd berei K_2CO_3 kondensiert den Aldehyd nicht gut, besser KOH bei 20 bis Der bei dieser Kondensation gewonnene Körper ist das *Aldol*, $C_{10}H_{20}$ Smp. 83 bis 84°, welches der Formel $(CH_3)_2CH.CH_2.CHOH.CH(C$ $.CH(CH_3)_2$ entspricht. Das Oxim des Aldols, $C_{10}H_{21}NO_2$, Sdp.$_{14}$ 1 kristallisiert nicht. Reduktionsversuche mit dem Aldol führten zu kei Resultat. Die Oxydation des Aldols sowohl mit Ag_2O als auch $KMnO_4$ lieferte die Säure $C_{10}H_{20}O_3$, Smp. 81 bis 82°, deren Ag-S nicht kristallisiert und die der Formel $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.$ $(CO_2H).CH(CH_3)_2$ entspricht. *Fr*

Edmund Weis. Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes Formisobutyraldol und Acetaldehyd[2]). — *Formisobutyraldol*, (C $C(CHO)CH_2OH$, von Wessely, kondensiert sich mit *Acetalde* nach Schachner zu der *Verb.* $C_7H_{14}O_3$, welcher nach vorliegen und früheren Untersuchungen die Formel $(CH_3)_2C(CH_2OH).CH$ $.CH_2.COH$ zukommen muß. Die Verb. $C_7H_{14}O_3$ liefert nämlich *Oxim*, $C_7H_{15}NO_3$, dicköliges, gelbliches Prod., ein *Reduktionspr* $C_7H_{16}O_3$, dickölige, farblose Fl., und eine *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{18}$ von ähnlichen Eigenschaften. *Fr*

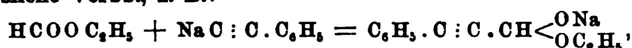
Adolf Franke und Moritz Kohn. Über eine kondensiere Wirkung des Magnesiumäthyljodids[3]). — Bei der Einw. von Magnesiu äthyljodid auf *Formisobutyraldol* entsteht statt des erwarteten Gly in der Hauptsache eine Verb., $C_{10}H_{20}O_4$, welche als der *Oxypiva säureester des Propan-2,2-dimethyl-1,3-diols* erkannt wurde: (C $.C(CH_2OH).CHO + OCH.C(CH_2OH)(CH_3)_2 = (CH_3)_2.C(CH_2O$ $.CH_2.OCO.C(CH_2OH)(CH_3)_2$. Die neue Verb. $C_{10}H_{20}O_4$, Smp. Sdp.$_{10}$ 156°, Sdp. 260°, wird durch KOH verseift; hierbei entsteht bereits bekanntes Pentaglycol, das *Propan-2,2-dimethyl-1,3-d* $C_5H_{12}O_2$, Nädelchen aus Bzl., Smp. 124°, und *Oxypivalinsäure*, C_5H_{10} Smp. 123°. *Fr*

W. Dieckmann und Ludwig Platz. Über Chlormalonaldeh [2-Chlorpropen-(2)-ol-(3)-al-(1)][4]). — Zur Synthese eines Aldehyds der Formel HOCH:CCl.CH:CH.CHO oder OHC.CCl:CH.CH:CH brauchen Vff. den *Chlormalonaldehyd*. Dieser, wie der entspreche Brommalonaldehyd, können aus dem Einwirkungsprod. von Anilin Mucochlorsäure bzw. Mucobromsäure bereitet werden. Ein solches Pr entsteht nach dem folgenden Schema: OCH.CBr:CBr.COOH ⟶ C_6H $:CH.CBr:C(CO_2H).NHC_6H_5$ ⟶ $C_6H_5N:CH.CBr:CH.NHC_6H_5$, ist bereits von Simonis dargestellt und als *Dianilid des Brommal*

[1]) Wien. Akad. Ber. **113**, 665—680; Monatsh. Chem. **25**, 1035—1050.
[2]) Wien. Akad. Ber. **113**, 709—716; Monatsh. Chem. **25**, 1065—1072.
[3]) Wien. Akad. Ber. **113**, 479—484; Monatsh. Chem. **25**, 865—870. — [4]) **37**, 4638—4646.

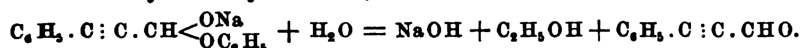
aldehyds aufgefaßt worden. Bewiesen wird die Konstitution dadurch, daß es gelingt, die Aldehyde mit Phenylhydrazin in *1-Phenyl-4-brompyrazol* bzw. *1-Phenyl-4-chlorpyrazol* überzuführen. Die Abspaltung der Anilinreste aus den Dianiliden gelingt auf folgendem Wege. Die Dianilide werden durch sehr verd. Säuren in Monoanilide und Anilin gespalten. Das geschieht am bequemsten, wenn man die Salze des Dianilids mit HCl oder HBr in sehr viel sd. W. einträgt. Die Monoanilide werden ferner am glattesten durch Alkali in der Wärme in Anilin und die gegen Alkali beständigen Halogenmalonanilide gespalten. Im Hinblick auf später anzustellende Versuche wurden Mucochlorsäure und Mucobromsäure mit Acetophenon kondensiert; hierbei entstehen: das *Natriumsalz der 6-Phenyl-2,3-dibromhexadiën-(2,4)-on-(6)-säure-(1)*, $C_{12}H_7O_3Br_2Na$, Zersetzungsp. 154°, welches beim Ansäuern sich in das der Säure isomere *Lacton der 6-Phenyl-2,3-dibromhexen-(2)-ol-(4)-on-(6)-säure-(1)*, $C_6H_5CO.CH_2.CH.CBr:CBr.COO$, verwandelt. Das analoge *Lacton der 6-Phenyl-2,3-dichlorhexen-(2)-ol-(4)-on-(6)-säure-(1)* schm. bei 121 bis 122°. Aus Anilin und Mucochlorsäure entsteht in alkoh. Lsg. das *Chlorhydrat des Anilanilids des Chlormalonaldehyds [3-Phenylamido-1-phenylimido-2-chlorpropens-(2)]*, $C_6H_5.NH.CH:CClCH:NC_6H_5 + C_2H_5OH$, Smp. 228°, welches durch Alkali in das freie Dianilid, Smp. 179°, durch viel sd. W. in Anilinchlorhydrat und das *Monoanilid des Chlormalonaldehyds [3-Phenylamido-2-chlorpropen-(2)-al-(1)]*, $C_6H_5NH.CH:CCl.CHO$, Smp. 193°, gespalten wird. Mit 30%iger KOH wird das Monoanilid zu *Chlormalonaldehyd [2-Chlorpropen-(2)-ol-(3)-al-(1)]*, $HOCH:CCl.CHO$, Nadeln aus Chlf., Smp. 144°, ll. in W., gespalten. An Derivaten des Chlormalonaldehyds werden dargestellt: mit Phenylhydrazin das *1-Phenyl-4-chlorpyrazol*, $C_9H_7N_2Cl$, Nadeln aus verd. A., Smp. 75°, mit Monomethylanilin das *Monomethylanilid des Chlormalonaldehyds*, $C_{10}H_{10}ONCl$, Smp. 76°, aus A., mit Benzoylchlorid und Pyridin das *O-Benzoylderivat des Chlormalonaldehyds*, $C_6H_5CO_2.CH:CCl.CHO$, Nadeln aus Ligroin, Smp. 105°. Analog werden erhalten: *Bromhydrat des Anilanilids des Brommalonaldehyds [3-Phenylamido-1-phenylimido-2-brompropen-(2)]*, $C_{15}H_{14}N_2Br_2 + C_2H_5OH$, Smp. 217°, *Monoanilid des Brommalonaldehyds [3-Phenylamido-2-brompropen-(2)-al-(1)]*, C_6H_8ONBr, Nadeln aus A., Smp. 184°, *1-Phenyl-4-brompyrazol*, $C_9H_7N_2Br$, Smp. 81°, und *Brommalonaldehyd [2-Brompropen-(2)-ol-(3)-al-(1)]*, $HOCH:CBr.CHO$, identisch mit dem von Lespieau auf anderem Wege erhaltenen Aldehyd. *Fro.*

Ch. Moureu und R. Delange. Acetylenaldehyde und Acetylenacetale. Neue Darstellungsmethoden[1]. — Durch Einw. von Äthylformiat auf die Natriumverbb. der Acetylene entstehen komplizierte ätherlösliche Verbb., z. B.:



$$HCOOC_2H_5 + NaC:C.C_6H_5 = C_6H_5.C:C.CH<^{ONa}_{OC_2H_5},$$

welche am besten nach Zugabe von Eisessig durch W. zers. werden und so Acetylenaldehyde liefern, z. B.:



$$C_6H_5.C:C.CH<^{ONa}_{OC_2H_5} + H_2O = NaOH + C_2H_5OH + C_6H_5.C:C.CHO.$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1327—1335; Compt. rend. 138, 1339—1341.

So werden dargestellt: *Phenylpropiolaldehyd*, $C_6H_5C:C.CHO$, Sdp.$_{15}$ 112 bis 113°, dessen Bisulfitverb., *Amylpropiolaldehyd*, $C_5H_{11}C:C.CHO$, Sdp.$_{18}$ 82 bis 88°, und dessen Bisulfitverb. und *Hexylpropiolaldehyd*, $C_6H_{13}.C:C.CHO$, Sdp.$_{13}$ 90 bis 92°, D.$_0$ 0,909. Erhitzt man nach Jotsitch Acetylenkohlenwasserstoffe mit Äthylmagnesiumbromid oder Methylmagnesiumjodid, so entstehen Acetylenmagnesiumhalogenide, $R.C:C.MgX$. Letztere setzen sich leicht mit Orthoameisensäureestern zu Acetalen um. — So werden dargestellt *Amylpropiolacetal*, $C_5H_{11}.C:C.CH(OC_2H_5)_2$, Sdp.$_{11}$ 110°, D.$^{15}_0$ 0,881, *Hexylpropiolacetal*, $C_6H_{13}.C:C.CH(OC_2H_5)_2$, Sdp.$_{12}$ 127°, D.$^{12}_0$ 0,879, und *Phenylpropiolacetal*, $C_6H_5.C:C.CH(OC_2H_5)_2$, Sdp.$_{14}$ 144 bis 145°, D.$^{14}_0$ 0,995. Durch verd. Säuren können die Acetale zu den oben bereits erwähnten Aldehyden hydrolysiert werden. *Fro.*

Ch. Moureu und R. Delange. Acetylenaldehyde. Einwirkung von Hydroxylamin. Isoxazole[1]. — Durch Einw. von Hydroxylamin auf die Acetylenaldehyde entstehen direkt Isoxazole, welche durch ihre Beständigkeit gegen verd. Säuren von den Oximen unterschieden werden können: $R.C:C.CHO \longrightarrow R.C:C.CH:NOH \longrightarrow R.\underline{C:CH.CH:N.O}$.

So werden dargestellt: *5-Amylisoxazol*, $C_8H_{13}NO$, Sdp.$_{14}$ 87 bis 87,5°, D.$^0_0$ 0,954, *5-Hexylisoxazol*, $C_9H_{15}NO$, Sdp.$_{15}$ 103 bis 105°, D.$^0_0$ 0,943, und *5-Phenylisoxazol*, Smp. 18 bis 22°. *Fro.*

Ch. Moureu und R. Delange. Acetylenaldehyde. Einwirkung von Semicarbazid[2]. — Durch Einw. von Semicarbazid auf die Acetylenaldehyde erhalten Vff. Stoffe von der Zus. der Semicarbazone, welche indessen wegen ihrer Beständigkeit gegen HCl als cyklische Verbb.,

```
    CH.CH
    ..   ..
R.C      N
   \    /
    N.CO.NH2
```

angesprochen werden. So erhält man aus *Amylpropiolaldehyd* eine Verb., Smp. 90°, aus *Hexylpropiolaldehyd* eine Verb., Smp. 78 bis 79°, und aus *Phenylpropiolaldehyd* eine Verb., Smp. 137 bis 138°. *Fro.*

Ketone.

Arthur Marshall. Aceton, seine Gewinnung und Reinigung[3]. — Die fabrikmäßige Darst. des *Acetons* durch Dest. von essigsaurem Calcium wird eingehend besprochen. Es wird in großen Mengen bei der Fabrikation des rauchlosen Pulvers verwendet, wobei an seine Reinheit besondere Ansprüche gestellt werden: es muß farblos, durchsichtig, mit dest. W. klar mischbar, auf $KMnO_4$ von möglichst geringer Einw. sein. D.$_{15,5}$ darf nicht über 0,800 liegen. Vf. fand, daß es zuweilen geringe Mengen von *Methylamin* und NH_3 enthält, so daß eine Rektifikation über H_2SO_4 zu empfehlen ist. Als Nebenprod. bei seiner Darst. erhält

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1339—1341; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1335—1337. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1337—1339. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 645—648.

man hauptsächlich *Äthylmethylketon*, Sdp. 79,7°, das vielleicht zur *Denaturierung des A.* geeignet ist. *Fa.*

Robert Robertson und William Rintoul in Oxford Villas, Waltham Abbey. Verfahren zum Wiedergewinnen von Aceton aus einem Gemisch mit Luft. [D. R.-P. Nr. 154124][1]). — Aus acetonhaltiger Luft wird das Aceton durch innige Berührung mit Bisulfit in üblicher Weise abgeschieden. Zur Trennung des Acetons von der Bisulfitlsg. unterwirft man das Gemenge der direkten Dest. *Oett.*

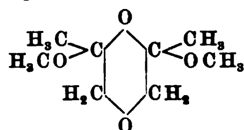
Arthur Lapworth. Die Einwirkung von Halogenen auf Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten[2]). — Die Einw. von Brom auf *Aceton* ist äußerst langsam in verd. wäss. Lsg., Zusatz von Säuren, besonders von starken, wirkt deutlich beschleunigend. Neutralsalze scheinen im allgemeinen ohne Einfluß zu sein. Die Geschwindigkeit war beinahe proportional der Acetonkonz., unabhängig von der Br-Konz. Hieraus ist zu schließen, daß die Rk. in mindestens zwei Phasen verläuft und daß von dem Aceton 1 Mol. in Rk. tritt. Die Einw. der Säuren kann mit einiger Annäherung auf die Wirkung der H-Ionen zurückgeführt werden. Wahrscheinlich unterliegt in der ersten Phase das Aceton unter Wirkung der H-Ionen einer langsamen, reversiblen Veränderung, vielleicht Verwandlung in die Enolform, in der zweiten Phase tritt dann schnelle Bromierung ein. Bei der Einw. von Cl auf Aceton ist die Geschwindigkeit deutlich von der Halogenkonz. abhängig. Auch andere Carbonylverbb. werden untersucht und die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von dem Säurezusatz auch bei diesen festgestellt. Die Leichtigkeit, mit welcher trockene Essigsäure bei Ggw. von Halogenwasserstoffsäuren bromiert wird, kann den Einfluß kleiner P-Mengen auf die Halogenierung der Carbonylgruppe erklären, wie Vf. näher ausführt. *Ba.*

Louis Henry. Über den Methyläther des Acetols, $H_3C.CO.CH_2.OCH_3$[3]). — Bei der Darst. des Acetols durch Einw. von Methylalkohol auf Ameisensäurepyruvinester hat Vf. ein kristallinisches Nebenprod., Smp. 130°, Sdp. 196°, erhalten, welches er für das Acetolanhydrid gehalten hat. Dieser Körper, dessen Studium Kling übernommen hat, ist aber ein Polymeres des *Acetolmethyläthers*, $H_3C.CO.CH_2.OCH_3$. Den einfachen Acetolmethyläther hat Vf. früher dargestellt; er besitzt andere Eigenschaften als jene kristallisierte Verb. Man erhält diesen einfachen Äther oder das Oxyd des Methylacetols durch Einw. von W. und $HgBr_2$ auf *Methylpropargyloxyd*, $HC:C.CH_2OCH_3$, als eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 118°, $D._{20} = 0{,}957$, welche Fehlingsche Lsg. in der Kälte red. Anhang: Aus Methylallyloxyd, $H_5C_3.O.CH_3$, und HOCl entsteht das *Glycerinoxymethylchlorhydrin*, $H_3C.O.CH_2.CHCl.CH_2OH$, Sdp. 173 bis 175°, welches durch Alkalien in *Methylglycid*, $H_2C\,.\,CH.CH_2OCH_3$ (mit $\diagdown O \diagup$-Brücke), Sdp. 115 bis 118°, übergeht. Letztere Verb. ist isomer dem Acetolmethyläther, red. aber Fehlingsche Lsg. nicht. Das *Glycerinoxyäthylchlorhydrin* zeigt $Sdp._{737}$ 172 bis 173°. *Fro.*

---

[1]) Patentbl. 25, 1646. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 30—42. — [3]) Compt. rend. 138, 970—972; Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 343—352; Belg. Acad. Bull. 1904, S. 387—400.

André Kling. Über das Methylacetolat[1]). — Das kristallisi Nebenprod., welches Henry bei der Darst. des Acetols erhalten hat das *Dimere des Acetolmethyläthers*, welchem Vf. die Formel:



erteilt. Diese Verb., Smp. 131°, entsteht nicht bloß bei der Bereit des Acetols aus Acetolformiat, sondern auch aus Acetol und Met alkohol bei 140°, sie ist wl. in W. und Benzin, l. in Chlf. und opt inaktiv. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verb. dimer, bei Sdp. des Naphtalins monomer. Die Verb. ist beständig gegen sd. Al und red. Fehlingsche Lsg. nicht. Phenylhydrazinacetat reagiert in Kälte nicht, liefert aber beim Erhitzen das Osazon des Acetols, S 145°. Acetylchlorid wirkt nur sehr schwer auf die neue Verb., wandelt sie aber schließlich in die Essigester des Acetols und des thyls. Verd. Säuren hydrolysieren das Dimere rasch, die hydrolysie Lsgg. red. nun Fehlingsche Lsg. sofort. Alle diese Rkk. sprec zugunsten der oben gegebenen Formel und gegen andere Möglichkei *Fr*

André Kling. Über die Oxydation des Acetols[2]). — Drei Grup von Mitteln verwendet Vf. zur Oxydation. 1. $Cu(OH)_2$, $Fe_2(O$ $Hg(OH)_2$, $FeCy_6K_6 + KOH$ und Manganihydroxyde verwandeln Ac in neutraler oder alkalischer Lsg. in *Milchsäure*, nebenbei entste nur Spuren von Acetaldehyd und Ameisensäure. 2. $HgCl_2$ und Cu acetat haben dieselbe Wirkung, nur langsamer. 3. H_2CrO_4, PbO_2, N(Na_2O_2, $BaO_2 + 9H_2O$, MnO_4K, H_2O_2, AgOH und $SO_4Hg + H_2$ oxydieren Acetol zu *Essigsäure, Ameisensäure* oder CO_2, ohne daß Spur Milchsäure entsteht. — In der Meinung, daß diese Oxydatio derart zustande kämen, daß Acetol mit dem oxydierenden Metallo ein intermediär entstehendes Salz bildet, versucht Vf., Salze darzuste und isoliert auch die Salze $4(C_3H_6O_2)BaO$ und $4(C_3H_6O_2)CaO$. reduzierbaren Oxyde lösen sich zwar auch in Acetol auf, wie z. B. $(OH)_2$, die entsprechenden Salze können aber nicht isoliert werden, sich Reduktionsprodd., im speziellen Fall Cu_2O, ausscheiden. — Währ Nef annimmt, daß die Rk. des Oxydationsmittels bestimmend sei die Art der Oxydation des Acetols, zeigt Vf., daß es die Art des dierenden Metalloxyds ist, welche den Grund zu den Unterschie abgibt. *Fr*

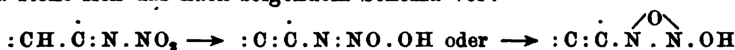
Henri Desmots. Erzeugung von Acetylmethylcarbinol durch Bakterien der Gruppe des Bacillus mesentericus[3]). — Ebenso wie Bacillus tartricus nach Grimbert, erzeugen auch die Bacc. me tericus vulgatus von Binot, fuscus von Flügge, flavus von Bau garten, niger v. Beyerinck, ruber von Migula, subtilis und T thrix tenuis in Peptonlsg. in Ggw. von $CaCO_3$ aus Zuckera

---

[1]) Compt. rend. **138**, 972—975; Bull. soc. chim. [3] **31**, 682—689; auch JB. f. 1903, S. 965. — [2]) Compt. rend. **139**, 740—742. — [3]) Das **138**, 581—583; J. Pharm. Chim. [6] **19**, 381—384.

Acetylmethylcarbinol, $CH_3.CO.CHOH.CH_3$, welches Fehlingsche Lsg. reduziert, optisch-aktiv und beständig gegen Alkali ist. Das Acetylmethylcarbinol wird nachgewiesen durch Überführung in das entsprechende *Osazon des Diacetyls*, $C_{16}H_{18}N_4$, Smp. 243°, und in das entsprechende *Osotetrazon des Diacetyls*, Smp. 151°. Daß Acetylmethylcarbinol und nicht Diacetyl vorliegt, geht aus dem Reduktionsvermögen, Drehungsvermögen und der Beständigkeit gegen Alkali hervor. *Fro.*

Roland Scholl. Zur Kenntnis der Nitrimine und Nitriminsäuren[1]) — Vf. diskutiert die Konstitutionsformel der Verbb., die aus den Oximen des Pinakolins, Camphers, Camphenons, Fenchons, Menthons, Tanacetons, Mesityloxyds und Santonins durch Stickstofftetroxyd oder salpetrige Säure entstehen, und findet, daß für diese Formel weder die relative Beständigkeit gegen $KMnO_4$, noch das Verhalten gegen Brom, wohl aber ihre Unempfindlichkeit gegen Diazomethan und gegen Phenylisocyanat in Betracht kommen. Alle diese Körper, die bisher als Nitrimine, Enylnitrimine und Pernitrosoverbb. bezeichnet worden sind, sind nach demselben Typus $\frac{R'}{R_2}{>}C{:}N.NO_2$ als *Nitrimine* konstituiert. Durch alkalische Mittel werden die Nitrimine in *Nitriminsäuren* verwandelt. Vf. stellt sich das nach folgendem Schema vor:



Im Gegensatz zu den Nitriminen werden die Nitriminsäuren von $KMnO_4$ augenblicklich oxydiert. Die Rückisomerisation von Nitriminsäuren zu Nitriminen erfolgt vielleicht über die hypothetischen Enylnitramine $:C:\dot{C}.NH.NO_2$. Obwohl diese kaum faßbar sein dürften, ist es Vf. doch gelungen, Alkylderivate derselben zu isolieren. Pinakolinnitriminsaures Silber liefert mit Jodalkyl in trockenem Ä. und bei gewöhnlicher Temperatur O-Alkylderivate, $(H_3C)_3C(:CH_2).N\,.\,N.O\,Alk.$ (N und N durch O verbrückt), pinakolinnitriminsaures Natrium dagegen auf dem Wasserbade mit Halogenalkyl N-Alkylderivate, $(H_3C)_3C(:CH_2).N(Alk).NO_2$. — Die Diskussion über die engere Konstitution der Gruppen $:N_2O_2$ und $.N_2OOH$ schließt Vf. dahin, daß er sich bei der Gruppe $:N_2O_2$ für die Formel $:N.NO_2$ von Franchimont wegen der bei einigen Nitriminen auftretenden Basizität entscheidet. Für die Gruppe N_2OOH zieht Vf. die Formel $.N\,.\,N.OH$ (N und N durch O verbrückt) vor, weil Mesitylnitrimin beim Erhitzen mit konz. KOH in salpetrige Säure und α-Mesityloxim zerfällt und weil durch diese Formel eine annehmbare Erklärung des Bildungsvorganges der Nitrimine gegeben würde, wie Vf. ausführlich darlegt. *Fro.*

Roland Scholl, A. O. Weil u. K. Holdermann. Zur Kenntnis des Pinakolinoxims. — Pinakolinoxim ist als *Antimethyltertiärbutylketoxim*, $\underset{NOH}{\overset{H_3C.C.C(CH_3)_3}{\ddot{}}}$, aufzufassen, da es bei der Beckmannschen Umlagerung *Acettertiärbutylamid*, $C_6H_{13}ON$, Sdp. 194°, Smp. 98°, liefert. Das Chlorhydrat dieses Amids, $C_6H_{13}ON.HCl$, wurde analysiert. Bei

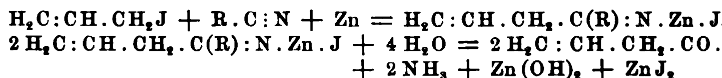
[1]) Ann. Chem. 338, 1—35.

der Spaltung mit KOH ergibt das Amid Essigsäure und *Tertiärbu-amin*, dessen Chloroplatinat, $[(CH_3)_3C.NH_2]_2H_2PtCl_6$, analysiert wu Mit Phenylisocyanat liefert das Pinakolinoxim die *Verb.* C_6H_{12}: $.CO.NHC_6H_5$, Nadeln aus Ligroin, Smp. 131,5°, mit Essigsä anhydrid das *Acetylpinakolinoxim*, $C_6H_{12}:NOCOCH_3$, Sdp.$_{25}$ 100 101°, Sdp.$_{10}$ 83 bis 84°, Sdp. 208 bis 210°. — *Zur Kenntnis des P akolinnitrimins (2,2-Dimethylbutannitrimin-3).* Aus Pinakolinoxim Stickstofftetroxyd in absolutem Ä. entsteht *Pinakolinnitrimin*, Sd 80,5 bis 81°, neben etwas *Methyltertiärbutyldinitromethan*, $H_3C.C(N$ $.C(CH_3)_3$, Sdp.$_{34}$ 101 bis 103°, Smp. 173 bis 174°. Das Pinakolinn imin zeigt die Thiele-Lachmannsche Nitraminrk. und die Lieb mannsche Rk., wird von $KMnO_4$ und Soda nicht sofort oxydi reagiert nicht mit Diazomethan und mit Phenylisocyanat, liefert Brom *Dibrompinakolin*, $C_6H_{10}OBr_2$, Smp. 74,5°, identisch mit *δδ-Dibr γ-keto-β β-dimethylbutanon (4,4-Dibrom-2,2-dimethylbutanon-3)* Wittorf und Kondakow. Dargestellt und analysiert werden folgenden Salze der *Pinakolinnitriminsäure (1-Metheno-2,2-dime propylnitraminsäure)*, $(CH_3)_3C.C(:CH_2)N.NOMe$ (with \O/ bridge) : $C_6H_{11}O_2N_2Na$

$C_6H_{11}O_2N_2K$, hygroskopische Nadeln, und $C_6H_{11}O_2N_2Ag$, grauwei Niederschlag. Das Na-Salz liefert mit Halogenalkylen die N-Alkyläth *(Methyl)-(1-Metheno-2,2-dimethylpropyl)-nitramin*, $(CH_3)_3C.C(:C$ $.N(CH_3).NO_2$, Smp. 38 bis 39°, welches bei der Spaltung Methyla liefert, *N-Äthyläther*, $C_8H_{16}O_2N_2$, *N-Isopropyläther*, $C_9H_{18}O_2N_2$, *N-N malbutyläther*, $C_{10}H_{20}O_2N_2$, *N-Sekundärbutyläther*, $C_{10}H_{20}O_2N_2$, sä lich flüssig. Das Ag-Salz liefert mit Halogenalkyl die O-Alkyläth *Pinakolinnitriminsäuremethylester (1-Metheno-2,2-dimethylpropyln iminsäuremethylester)*, $(CH_3)_3.C(:CH_2).N.N.OCH_3$ (with \O/ bridge) . $C_7H_{14}O_2N_2$,

plosives Öl, und den *Pinakolinnitriminsäureäthylester*, $C_8H_{16}O_2N_2$. Säu chloride liefern mit dem Na-Salz die N-Acylderivate: *N-Acetylderi des Pinakolinnitrimins*, $(CH_3)_3C(:CH_2)N(COCH_3).NO_2$, das *N-Benzo derivat*, $C_6H_{11}N(COC_6H_5)NO_2$, und das *N-Benzolsulfoderivat*, C_6H_{11} $(SO_2C_6H_5)NO_2$, sämtlich flüssige Verbb. *Fra*

E. E. Blaise. Über die Alkoylallylketone [1]. — Die Ketone e stehen aus Allyljodid und Nitrilen unter dem Einfluß von Zink in B zollsg. Ä. darf als Lösungsmittel nicht verwendet werden, da so ausschließlich Diallyljodid entsteht. Die Rk. verläuft bei 0° in 24 St nach den Gleichungen:



$$H_2C:CH.CH_2J + R.C:N + Zn = H_2C:CH.CH_2.C(R):N.Zn.J$$
$$2H_2C:CH.CH_2.C(R):N.Zn.J + 4H_2O = 2H_2C:CH.CH_2.CO. + 2NH_3 + Zn(OH)_2 + ZnJ_2$$

Neben den *Allylketonen* entstehen auch die isomeren Propenylketo Die Menge des Allyljodids darf nicht gesteigert werden, da so tertiäre Alkohole entstehen. Die Allylketone liefern normale Se carbazone und addieren Halogenwasserstoff. Das Halogen tritt a nicht in γ-, sondern in β-Stellung, da es durch Alkali oder sd.

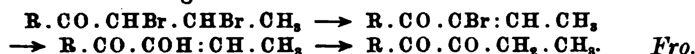
---

[1]) Compt. rend. **138**, 284—286.

unter Bildung der isomeren *Propenylketone* wieder abgespalten wird: $H_2C:CH.CH_2CO.R \rightarrow H_3C.CHBr.CH_2.CO.R \rightarrow H_3C.CH:CH.CO.R$. Vf. will den Einfluß der Carbonylgruppe und der Äthylenbindung auf die zwischen ihnen liegende Methylengruppe studieren. *Fro.*

E. E. Blaise. Über die Allyl- und Propenylalkoylketone [1]). — Die Umwandlung der *Allylketone* in die *Propenylketone* geschieht mit überraschender Leichtigkeit; schon bei der Darst. der *Allylalkoylketone* muß bei der Zers. des Zwischenprod. durch W. und H_2SO_4 jede Temperaturerhöhung vermieden werden, wenn sich die Allylverb. nicht in die Propenylverb. umwandeln soll. Ebenso darf das Allylketon nur aus peinlich neutraler Lsg. durch Dampf und nur ganz rasch dest. werden. Verd. Säuren verwandeln gleichfalls die Allylketone. Durch HBr wird das Allylketon in äth. Lsg. schon bei — 80° umgewandelt. Vf. formuliert die Umwandlung folgendermaßen: $H_2C:CH.CH_2CO.R \rightarrow H_3C.CH:CH.CO.R \rightarrow H_3C.CHBr.CH_2.CO.R$. Beim Kochen des Allylketons mit 10%iger H_2SO_4 geschieht die Umwandlung gleichfalls, nur entsteht neben dem Propenylketon eine höher sd. Verb., d. i. ein β-Oxyketon, durch Addition von W.: $H_2C:CH.CH_2CO.R \rightarrow H_3C.CH:CH.CO.R \rightarrow H_3C.CHOH.CH_2.CO.R$. Um die sauren Eigenschaften der Methylengruppe der Allylketone nachzuweisen, wurden dieselben mit Jodäthyl und Natriumäthylat behandelt. Aber auch hier wird das Allylketon in Propenylketon verwandelt, und dann addiert das letztere Alkoholat, so daß *Äthoxyketone* entstehen: $H_3C.CH:CH.CO.R \rightarrow H_3C.CH(OC_2H_5).CH_2.CO.R$. Auch bei dem Versuch, das Allylketon mit Formaldehyd und Piperidin zu kondensieren, wandelt sich das Allylketon in Propenylketon um. Vf. setzt die leichte Umwandlung der Allylalkoylketone in Parallele zur Umwandlung der Vinylessigsäure in Crotonsäure. *Fro.*

E. E. Blaise. Über die Allyl- und Propenylalkoylketone [2]). — Zur Unterscheidung der Allyl- und Propenylalkoylketone, und zum Nachweis, daß erstere wirklich Allylverbb. sind, hat Vf. drei Rkk. gefunden. Hydroxylamin verwandelt Allylketone in Oxime, dagegen Propenylketone in Hydroxylaminooxime, welche l. in W. sind und Dibenzoate liefern. Semicarbazid verwandelt die Allylketone in normale Semicarbazone, die Propenylketone in Semicarbazosemicarbazide. Brom verwandelt beide Gruppen von Verbb. in Dibromide. Die Dibromide der Allylketone zers. sich mit Na_2CO_3 zu farblosen Fll. Die Dibromide der Propenylketone liefern dagegen gefärbte Fll., welche α-Diketone darstellen und als Osazone charakterisiert werden können. Die Bildung der Diketone kann folgendermaßen formuliert werden:



$$R.CO.CHBr.CHBr.CH_3 \rightarrow R.CO.CBr:CH.CH_3$$
$$\rightarrow R.CO.COH:CH.CH_3 \rightarrow R.CO.CO.CH_2.CH_3.$$ *Fro.*

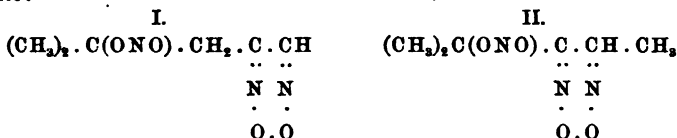
C. Harries. Zur Kenntnis der Reaktionen ungesättigter Ketone [3]). — Da eine Reihe von Arbeiten anderer Autoren über ähnliche Themata erschienen ist, hält es Vf. für an der Zeit, die von ihm und seinen Schülern auf diesem Gebiete erzielten Ergebnisse zusammenzustellen, um die sich daraus ergebenden Schlüsse zu ziehen. Die ungesättigten

---

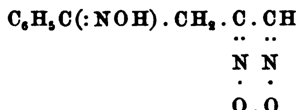
[1]) Compt. rend. **138**, 636—638. — [2]) Daselbst, S. 1106—1108. — [3]) Ann. Chem. **330**, 185—279.

Ketone teilt Vf. ein in solche, die die Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung enthalten, und in solche, die sie nicht in $\alpha\beta$-Stellung enthalten. Letztere verhalten sich im allgemeinen ähnlich wie gesättigte Ketone, erstere vielfach nicht. Ungesättigte Ketone mit Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung sind ziemlich häufig, solche mit weiter entfernter Doppelbindung relativ selten. Ungesättigte Ketone mit Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung entstehen durch Autokondensation, wie Mesityloxyd, Phoron, Dypnon, z. B.: $(CH_3)_2CO + CH_3.COCH_3 = (CH_3)_2C:CHCO.CH_3 + H_2O$. Ungesättigte Ketone mit $\alpha\beta$-Doppelbindung können auch aus Ketonen und Aldehyden durch Alkalien oder HCl dargestellt werden. Goldschmidt, Harries und Müller haben gezeigt, daß sich aromatische Aldehyde mit Ketonen durch Alkali und durch HCl verschieden kondensieren lassen. Durch Alkali wird der Aldehyd mit der Methylgruppe kondensiert: $C_6H_5.CHO + H_3C.CO.CH_2R = C_6H_5CH:CH.CO.CH_2R + H_2O$. Durch HCl wird dagegen der Aldehyd mit der Methylengruppe vereinigt: $C_6H_5CHO + CH_3.CO.CH_2R = C_6H_5.CH:C(R).CO.CH_3 + H_2O$. Vorkommen und Bildungsweise der hierher gehörenden cyklischen ungesättigten Ketone sind an anderem Orte bereits beschrieben. Mit Natriumbisulfit reagieren ungesättigte Ketone zuweilen anormal, so reagiert z. B. Mesityloxyd mit diesem Reagens, indem eine Hydrosulfonsäure entsteht: $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 + NaHSO_3 = (CH_3)_2C(SO_3Na).CH_2.CO.CH_3$. Bei der Zers. einer solchen Hydrosulfonsäure mit starker, kalter NaOH findet Vf. eine Verb., die sich in ihren Eigenschaften etwas vom Mesityloxyd unterscheidet, und glaubt hier eine neue Art von Isomerie aufgefunden zu haben. Pulegon gibt nach Baeyer und Henrich ein normales Bisulfitadditionsprod., Campherphoron dagegen nach Kerp ein sulfonsaures Salz, aus welchem durch NaOH nicht wieder das Ausgangsmaterial, sondern Isocampherphoron regeneriert wird. — Normale Oxime erhält man am besten aus den ungesättigten Ketonen, wenn man sie in methylalkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat stehen läßt. Manche der so entstehenden Chlorhydrate werden schon durch W., andere durch Sodalsg. zu freien Oximen zers. Nur der Äthylidenacetessigester lagert HCl-Hydroxylamin an die Doppelbindung an, wobei die Verb. $CH_3.CH(NHOH).CH(COCH_3).CO_2C_2H_5$ entsteht; Phoron gibt mit diesem Reagens eine komplizierte Verb., das Oxim des n-Oxytriacetonamins. In denjenigen Fällen, in denen sich das Hydroxylamin nicht an die Doppelbindung anlagert, kann man normale Ketoxime auch in alkoh. Lsg. durch HCl-Hydroxylamin und Soda herstellen. Mesityloxyd und Methylheptenon bilden übrigens zwei Ketoxime, die Vf. für stereoisomer hält. — Bei der Reduktion der Ketoxime, $.CH:CH.C(R):NOH$, entstehen ungesättigte Amine, am besten durch Eisessig und Zinkstaub in alkoh. Lsg., bei anderen Reduktionen erhält man gesättigte Amine. Die ungesättigten Ketoxime durch Reduktion in gesättigte Ketoxime zu verwandeln, ist noch nicht gelungen. Fast alle Oxime der $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone, in denen sich die Ketoximgruppe nicht im Ringe befindet, reagieren mit salpetriger Säure. Die Rk. ist aber verschieden in der aliphatischen und in der aromatischen Reihe. Das Mesityloxydoxim liefert hierbei ein *Nitrimin*, $(CH_3)_2C:CH.C(CH_3):N.NO_2$ oder $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3):N:N:O$, welches sich beim Erhitzen
\O/

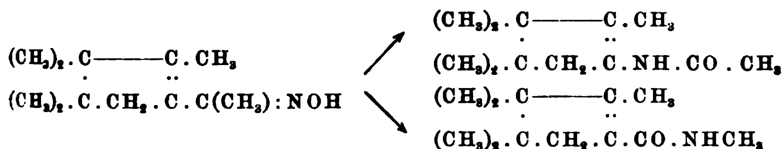
mit W. in das *Oximidotrimethylisoxazol*, $(CH_3)_2:C.C(:NOH).C(CH_3):N.O$, umlagert, durch Untersalpetersäure oder HNO_3 in eine Verb. $C_6H_9N_3O_4$ verwandelt wird, welcher Vf. die Formel I oder II zuschreiben möchte:



Die Oxime aromatischer ungesättigter Ketone, welche neben der Ketoximgruppe eine Methyl- oder Methylengruppe besitzen, liefern mit salpetriger Säure rotgelbe saure Verbb. mit 3 At. Stickstoff, welche alle 3 in der Seitenkette sitzen. Vf. erteilt einer solchen Verb. aus Benzalacetonoxim die Formel:

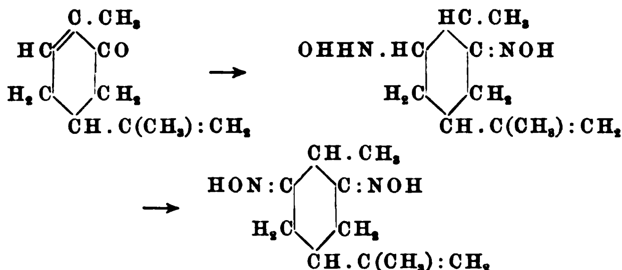


da sie durch sd. HCl leicht zu Benzoësäure und Oxalsäure aufgespalten wird. Ein Versuch, diese Verb. auf einem anderen Wege synthetisch zu gewinnen, hat nicht den gewünschten Erfolg: Aus Isonitrosoaceton und Benzaldehyd gewinnt Vf. mit Mills den Körper $C_6H_5.CH:CH.CO.CHNOH$, und aus diesem das Dioxim $C_6H_5.CH:CH.C(:NOH).CH:NOH$. Stickstofftetroxyd verwandelt endlich das Dioxim in eine Verb. $C_{10}H_9N_3O_5$ (statt $C_{10}H_9N_3O_3$), welche beim Erhitzen in *Benzalmethylglyoxalketoxim*, $C_6H_5.CH:CH.C(:NOH).CHO$, übergeht. Vf. wird dieser Rk. noch weiter seine Aufmerksamkeit schenken. — Nach Harries und Hübner lagern sich gewisse ungesättigte Ketoxime durch Erwärmen mit verd. Mineralsäure im Sinne der Beckmannschen Rk. um, und zwar nach beiden von der Theorie vorgesehenen Arten:



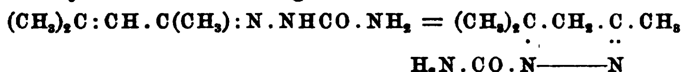
Mesityloxydoxim spaltet aber bei dieser Rk. die Hydroxylgruppe hydrolytisch ab und lagert sie an die Doppelbindung wieder an, so daß *Diacetonhydroxylamin*, $(CH_3)_2:C(NHOH).CH_2.CO.CH_3$, entsteht. — Durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung ungesättigter Ketone entstehen die *Hydroxylaminketone*. Solche Anlagerung geht nicht vor sich, wenn die Doppelbindung im Kern sitzt, stets aber da, wo die aliphatische Doppelbindung mit einem tertiären Kohlenstoffatom verknüpft ist, so beim Mesityloxyd, Phoron, Pulegon, Campherphoron und beim Dypnon. Solche Hydroxylaminoketone red. Fehlingsche Lsg., bilden wl. Oxalate, Phenylhydrazone und Semicarbazone und werden durch verd. Säuren nicht gespalten. *Oxaminooxime*, Verbb.,

die durch gleichzeitige Anlagerung von Hydroxylamin an die Do bindung und Ersatz des Carbonylsauerstoffs entstehen, bilden si der Fettreihe gar nicht, zuweilen bei den aromatischen Ketonen, h sächlich in der hydroaromatischen Reihe. Allgemein scheinen dieje Cyklohexenone Oxaminooxime zu bilden, bei denen die Doppelbin sich neben der Carbonylgruppe im Kern befindet; in diesem Falle der Hydroxylaminrest stets in die β-Stellung. Daß das angela Hydroxylamin mit den ungesättigten Ketonen in feste Verb. get ist, geht aus dem Verhalten der Hydroxylaminoketone und der aminooxime bei der Reduktion und Oxydation hervor. So liefert (C $:C(.HNOH).CH_2.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam $(CH_3)_2:C($ $.CH_2.CHOH.CH_3$ und Triacetonhydroxylamin mit Zn und HC Heinzsche Triacetonamin. (Beweise für die β-Stellung der Hydr amingruppe.) Die Oxaminooxime sind gegen Reduktionsmittel r beständig, können aber mit Na und A. zu Diaminen red. werden. Verbb., in denen das Hydroxylamin sich an einem tertiären Kohlen atom befindet, werden durch HgO in Chlf. oder Methylalkohol zu w Nitrosokörpern oxydiert, welche ihre Lsgg. charakteristisch tie färben, z. B.: $(CH_3)_2.C(HNOH).CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2.C$ $.CH_2.CO.CH_3$. Übrigens geht der Hydroxylaminrest auch da i β-Stellung, wo sich in α-Stellung ein tertiäres Kohlenstoffatom befi z. B. beim Carvon, dessen Oxaminooxim durch Oxydation schon d den Luftsauerstoff in ein farbloses Dioxim übergeht, aus welchem selbe Diketon abgespalten werden kann, welches bei der Luftoxyd des Carvons selbst entsteht:

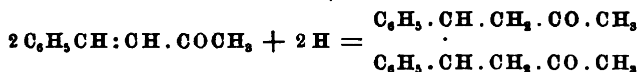


In denjenigen Fällen, in denen das HgO als Oxydationsmittel ver kann mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 in berechneter Menge oxy werden, auch konz. HNO_3 ist bei guter Kühlung verwendbar, nur die Oxydation leicht bis zu (tertiären) Nitrokörpern: $(CH_3)_2C(HN$ $CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CO.CH_3$, welche übri durch Aluminiumamalgam in Hydroxylamine zurückverwandelt we können. Endlich können aber $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone mit Hydr amin auch unter Bildung indifferenter, nicht reduzierbarer und n spaltbarer Körper reagieren. Die so entstehenden Prodd. sind w scheinlich Isoxazole. — Semicarbazid lagert sich fast nie an die Do bindung eines ungesättigten Ketons an. Nur das Keton (CH_3) $.CH_2CH:CH.CO.CH_3$ liefert nach Tiemann und Tigges ein S carbazid-Semicarbazon $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH.NH.CO.NH_2).$ $.C(CH_3):N.NHCO.NH_2$. Mesityloxyd liefert mit Semicarbazid

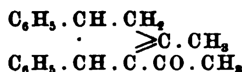
normales Semicarbazon, welches allerdings beim Dest. in ein isomeres, basisches cyklisches Prod. übergeht:



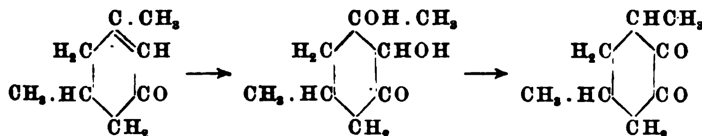
Bei der Umwandlung des Dihydrocarvons in Carvenon und des Isopulegons in Pulegon wandert die Doppelbindung von der entfernteren Lage in die $\alpha\beta$-Stellung, ähnlich wie dies bei den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren geschieht, die in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren umgelagert werden können. Die Umlagerung eines $\alpha\beta$-ungesättigten Ketons in ein $\beta\gamma$-ungesättigtes macht große Schwierigkeiten, gelingt aber beim Pulegon, wenn man HBr anlagert und dann durch Kochen mit bas. Bleinitrat in methylalkoh. Lsg. wieder abspaltet. Bei fetten ungesättigten Ketonen ist eine Wanderung der Doppelbindung noch nicht beobachtet, ebenso ist es noch nicht gelungen, die Doppelbindung im hydroaromatischen Kern zum Wandern zu bringen. Die meisten Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und Essigsäure, Zinkstaub und alkoh. NaOH, Natriumamalgam in saurer oder alkal. Lsg., red. ungesättigte aromatische und hydroaromatische Ketone mehr oder minder gut zu den entsprechenden gesättigten Ketonen. Neben diesen gesättigten Ketonen entstehen auch dimolekulare Verbb., z. B.:



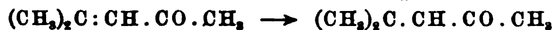
welche durch Natriumäthylat innere Kondensationen erleiden, z. B.:



Diese Kondensationsprodd. entstehen bei der Reduktion der fetten $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone ausschließlich. Die Carbonylgruppe wird bei Reduktionen nur durch Na und A. oder Zinkstaub und HCl angegriffen. In solchen Fällen wird aber stets auch die Doppelbindung aufgelöst, und es entstehen gesättigte sekundäre Alkohole. Oxydiert man ungesättigte Ketone mit der berechneten Menge $KMnO_4$ in 2%iger Lsg. in W., Aceton oder Pyridin vorsichtig, so kann man oft die schön kristallisierenden Ketoglycole isolieren, welche zuckerartige Eigenschaften haben, z. B.: $(CH_3)_2C:CHCO.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2.COH.CHOH.CO.CH_3$. Die so aus den Cyklohexenonen entstehenden Cyklotriosen spalten aber leicht W. ab und gehen in Diketone über, z. B.:



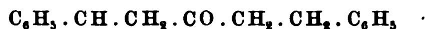
Manche ungesättigte Ketone werden schon durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Ozon verwandelt die ungesättigten Ketone bei Abwesenheit von Lösungsmitteln in explosible Superoxyde:



In Ggw. von W. werden dagegen die ungesättigten Ketone durch oxydierend in Aldehyde und Ketone gespalten, z. B.: $(CH_3)_2C:C$ $.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CO + O:CH.CO.CH_3$. Vf. erörtert am Schluß theoretischen Teiles seiner Arbeit noch die Trennung ungesättigter tone voneinander, weist auf die von anderer Seite gefundenen Addit reaktionen der ungesättigten Ketone hin und macht eine Reihe theoretischen Bemerkungen zu den Theorien über die Äthylenbin von Baeyer, von Thiele und von Vorländer. F

Experimenteller Teil. Friedrich Gollnitz. Zur Kenntnis aromatischen $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone. — *Dypnon* bildet mit f alkoh. Hydroxylamin *Dypnonhydroxylamin*, $C_{16}H_{17}NO_2$, Smp. 10 110° aus Bzl. oder P.Ä., welches den Hydroxylaminrest in β-Ste zum Carbonyl enthält und sich daher zu einem zers. blauen Nit körper, $C_6H_5.C(CH_3)(NO).CH_2.CO.C_6H_5$, oxydieren läßt. Das *nonhydroxylamin* liefert ein *saures Oxalat*, $C_{18}H_{19}NO_6$, Smp. 63° Phenylcyanat einen *Harnstoff*, $C_{23}H_{22}N_2O_3$, Smp. 127° aus Bzl., Phenylhydrazin ein *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{23}N_3O$, Smp. 125 bis aus A., und kann durch HJ zu einer basischen, nicht näher u suchten Substanz red. werden. Neben dem Dypnonhydroxylamin steht ein *Diphenylpyrazin (Isoindol)* nach der Gleichung: C_{16} $+ 2NH_2OH = C_{16}H_{14}N_2 + 3H_2O$. Mit Natriumamalgam in von Essigsäure wird Dypnon zu *Benzoyl-2-phenylpropan*, C_{10} Smp. 72°, Sdp.$_{18}$ 200°, red., dessen Phenylhydrazon bei 78 bis schm.: $C_6H_5.C(CH_3):CH.CO.C_6H_5 + 2H = C_6H_5CH(CH_3).$ $.CO.C_6H_5$. — Durch Reduktion des Benzalacetons gewinnt man Benzylaceton, welches mit Benzaldehyd durch NaOH zu *α-Benzyl benzylaceton*, $C_6H_5CH:CH.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$, Smp. 57° aus kondensiert wird. Das Benzylidenbenzylaceton liefert ein *Phenyl azon*, $C_{23}H_{22}N_2$, mit alkoh. Hydroxylaminlsg. ein normales $C_{17}H_{17}NO$, Smp. 95 bis 100°, und liefert bei der Reduktion h sächlich Dibenzylaceton, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$, S 280 bis 285°, und als Nebenprod. ein festes Diketon:


$C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$


$C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$

$C_{34}H_{34}O_2$, Smp. 171 bis 172° aus A. — Benzalacetylaceton liefer der Reduktion *Benzylacetylaceton*, $C_{12}H_{14}O_2$, Sdp.$_{16}$ 151 bis 152°, eine Verb., Smp. 165°. — Anisalaceton wird analog durch Natr amalgam zu zwei Prodd. red., zum *Methoxybenzylaceton*, $CH_3.O.$ $.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, Sdp.$_{20}$ 160 bis 170°, dessen Phenylhydrazon 107 bis 108° schm., und *Dianisyl-4,5-octadiën*, Smp. 151 bis 152°

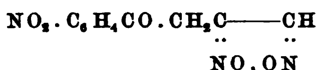

$CH_3O.C_6H_4.CH.CH_2.CO.CH_3$


$CH_3O.C_6H_4.CH.CH_2.CO.CH_3$

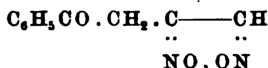
dessen Diphenylhydrazon, $C_{34}H_{38}N_4O_2$, bei 180° schm. F

Heinrich Tietz. Über die Einwirkung von salpetriger S und Salpetersäure auf $\alpha\beta$-ungesättigte aromatische Oximidove dungen. — Aus Benzalacetoxim in Eisessig entsteht durch Na unter guter Kühlung *Oximidobenzoylmethylglyoximperoxyd*, $C_{10}H_9$ rote Blättchen aus A., Smp. 215°, dessen Na-Salz, $C_{10}H_8N_3O_3Na$,

Kristalle bildet, dessen Acetylderivat, $C_{12}H_{11}O_4N_3$, bei 150 bis 154° schm. Durch konz. HNO_3 wird das Oximidoglyoximhyperoxyd in eine Verb. $C_{10}H_7N_3O_5$, Smp. 197 bis 198°, verwandelt, welche bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure liefert und daher als *p-Nitrobenzoylmethylglyoximperoxyd*,

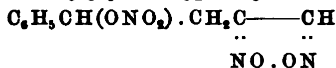


angesprochen wird. Läßt man Benzalacetoxim statt mit salpetriger Säure mit konz. HNO_3 in der Kälte stehen, so entsteht *Benzoylmethylglyoximperoxyd*,



gelbe, blättrige Kristalle, Smp. 158 bis 159°, aus A., welches mit Hydroxylamin das oben erwähnte Oximidobenzoylmethylglyoximperoxyd liefert. Analog werden bereitet *p-Methoxybenzalacetoxim (Anisalacetoxim)*, Smp. 119 bis 120°, *Oximidoanisoylmethylglyoximhyperoxyd*, $C_{11}H_{11}O_4N_3$, Smp. 197 bis 198°, dessen Acetylderivat, $C_{13}H_{13}N_3O_5$, bei 168 bis 169° schm., *Anisalmethylglyoximhyperoxyd*, $C_{13}H_{17}ON$, Smp. 159 bis 160°, *Oximidocuminoylmethylglyoximhyperoxyd*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, Smp. 187°, *Oximidobenzoyldimethylglyoximhyperoxyd*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, Smp. 195°, dessen Acetylderivat, $C_{11}H_{10}O_3N_3.OC_2H_3$, bei 146 bis 147° schm. Das γ-Benzaläthylmethylketon liefert mit salpetriger Säure kein Glyoximperoxyd, sondern eine farblose Verb., $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Smp. 154 bis 155°, wahrscheinlich das *Nitrimin*, $C_6H_5CH:C(CH_3).C(CH_3):N.NO_2$. *Fro.*

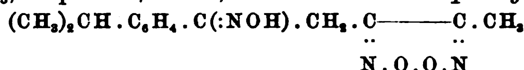
W. Sloan Mills. Über die Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf Oximidoverbindungen. — Aus Benzaldehyd und Isonitrosoaceton entsteht durch KOH Benzalisonitrosoaceton, welches durch Hydroxylamin in methylalkoh. Lsg. in *Benzalisonitrosoacetoxim*, $C_6H_5CH:CHC(:NOH).CH(:NOH)$, Prismen, Smp. 201 bis 202°, übergeführt wird. Letztere Verb. wird durch Stickstofftetroxyd in weiße Nadeln, Smp. 101 bis 102°, verwandelt, die der Formel $C_{10}H_9N_3O_5$ entsprechen und als *Nitrosatbenzalmethylglyoximhyperoxyd*,



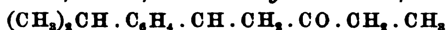
angesprochen werden. Beim Erhitzen in Benzollsg. zers. dieser Körper sich nach der Gleichung $C_{10}H_9N_3O_5 = C_{10}H_9NO_2 + N_2O_3$ unter Bildung von *Benzalmethylglyoxalketoxim*, $C_6H_5CH:CH.C(:NOH).CHO$, braune Nadeln aus Bzl., welches 2 isomere Semicarbazone, $C_{11}H_{12}N_4O_2$, Smp. 225 bis 226° und Smp. 242°, liefert. Analog erhält man *m-Nitrobenzalisonitrosoaceton*, $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:NOH$, Smp. 164°, welches mit kaltem Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{14}N_4O_3$, Smp. 99 bis 100°, mit heißem essigsauren Phenylhydrazin das *Dihydrazon*, $C_{22}H_{19}N_5O_2$, Smp. 206 bis 207°, unter Abspaltung von Hydroxylamin liefert. Das *Oxim des m-Nitrobenzalisonitrosoacetons*, $NO_2C_6H_4CH:CH.C(:NOH)CH:NOH$, schm. bei 220°, das Semicarbazon, $C_{11}H_{11}N_5O_4$, bei 196 bis 197°. — Ebenso werden *Cuminalisonitrosoaceton*, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:NOH$, Smp. 162 bis 163°, dessen *Semicarbazon*, $C_{14}H_{18}N_4O_2$, Smp. 176°, und *Oxim*, $C_{13}H_{16}N_2O_2$, Smp. 192°, be-

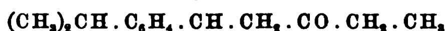
reitet. — Benzalacetoxim liefert mit Stickstoffperoxyd die obe Benzoylmethylglyoximperoxyd beschriebene Verb.; Benzalisonitrosoa dagegen liefert mit Stickstoffperoxyd eine Verb., $C_{10}H_8N_2O$, gelbe P aus Bzl., Smp. 123 bis 124°, welche als das *Pseudonitrol*, C_6H_5CH . COCH(NO).NO_2, angesprochen wird. F

Theodor St. Warunis. Über α- und γ-Cuminalbutanon ihre Umwandlungsprodukte. — Aus Äthylmethylketon und Cu entsteht in Ggw. von NaOH *α-Cuminalbutanon*, $(CH_3)_2.CH.C_6H_4$:CH.CO.$CH_2.CH_3$, Sdp.$_{17}$ 170°, Smp. 32 bis 33°, dessen Phenyl azon, $C_{20}H_{24}N_2$, bei 87,5°, dessen Semicarbazon, $C_{15}H_{21}N_3O$, be bis 192° schm., dessen Oxim mit Nitrit und Eisessig eine Verbin $C_{14}H_{17}O_3N_3$, Smp. 166°, liefert, welche als das *Oximperoxyd*,



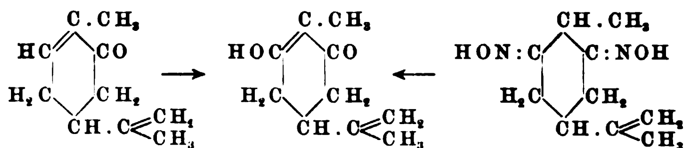
aufzufassen ist. Mit Brom vereinigt sich das α-Cuminalbutanon z *brom-α-cuminalbutanon*, $C_{14}H_{18}OBr_2$, Smp. 140°, durch Reduktion es zum Teil in *α-Cuminylbutanon*, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.CH_2$.$CH_2.CH_3$, Sdp.$_{17}$ 160 bis 164°, übergeführt, dessen Semicarb $C_{15}H_{23}ON_3$, bei 212°, dessen Phenylhydrazon, $C_{20}H_{26}N_2$, bei schm. Die Reduktion des α-Cuminalbutanons liefert als Neben $C_{28}H_{38}O_2$, Smp. 168°, das *5, 6-Dicumenyloctadion-5, 8*:



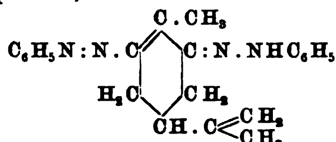


Wird Äthylmethylketon mit Cuminol dagegen durch HCl konden so entsteht *γ-Cuminalbutanon*, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(CH_3)CO.$ Sdp.$_{17}$ 170 bis 172°, dessen Semicarbazon, $C_{15}H_{21}N_3O$, bei 175 bis 1 dessen Phenylhydrazon, $C_{20}H_{24}N_2$, bei 106°, und dessen Oxim, $C_{14}H$ bei 116° schm. Letzteres Oxim liefert mit salpetriger Säure das *imin*, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(CH_3).C(:N.NO_2)CH_3$, Smp. 168 Bei der Reduktion des γ-Cuminalbutanons entstehen *γ-Cuminylbut* $C_{14}H_{20}O$, Sdp.$_{16}$ 154 bis 156°, dessen Semicarbazon, $C_{15}H_{23}N_3O$ 147° schm., und *4, 5-Di-γ-cuminyl-3, 6-dimethyloctadiën-2, 7*, $C_{28}H$ Tafeln aus A., Smp. 144°. Ein Beweis für die Konstitution der b Cuminalbutanone kann daraus abgeleitet werden, daß die α-Verb unterchloriger Säure nicht angegriffen, die γ-Verb. aber zur *γ-Cum acrylsäure*, $C_{13}H_{16}O_2$, Smp. 90 bis 91°, oxydiert wird: $(CH_3)_2.CH.$ .CH:C(CH_3).CO.CH_3 ⟶ $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C(CH_3).COOH$.

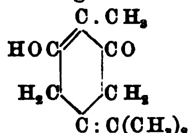
Arthur Stähler. Zur Kenntnis der Autoxydationsprodukt Carvone. — Sowohl aus d-Carvon als auch aus l-Carvon entsteht d Autoxydation dasselbe inaktive *Δ⁸-Menthendion-2, 6*. Das Dioxim d Verb. kann auch durch Oxydation des Oxaminooxims beider Ca gewonnen werden:



Sowohl d-Carvon als auch l-Carvon liefern beim Schütteln mit Methylalkohol, Barytwasser und Luft das Menthendion, $C_{10}H_{14}O_2$, Smp. 187 bis 188°. Wird das Oxaminooxim des d-Carvons durch Luft oxydiert, so entsteht das Dioxim, Smp. 192°, welches durch alkoh. H_2SO_4 zu Menthendion aufgespalten wird. Umgekehrt entsteht aus Menthendion und freiem Hydroxylamin wieder dasselbe *Menthendiondioxim.* Mit Semicarbazid liefert das *Menthendion* ein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{14}ON_2H$ $CONH_2$, Smp. 235°, mit Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon einer Azoverb.*, $C_{22}H_{24}N_4$, Smp. 147°, der die Formel:

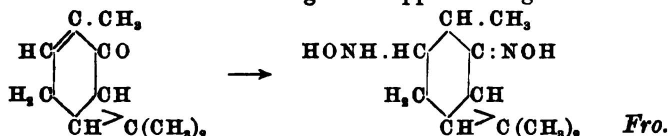


zugeschrieben werden muß. Durch Addition von HBr wird das Menthendion in *8-Brommenthadion-2, 6*, $C_{10}H_{15}O_2Br$, Smp. 135°, übergeführt, welches durch n-methylalkoh. KOH in das isomere *$\Delta^{4(8)}$-Menthendion-2, 6*, $C_{10}H_{14}O_2$, Smp. 157°, von der folgenden Formel übergeführt wird:



Letztere isomere Verb. liefert mit HBr das 8-Brommenthadion-2, 6 zurück. Das *l-Carvonoxaminooxim*, $C_{10}H_{15}{<}^{HNOH}_{NOH}$, schm. bei 109°, sein Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}N_2O_2HCl$, ist hygroskopisch, sein Dibenzoat, $C_{24}H_{26}N_2O_4$, schm. bei 168°, sein Diphenylcyanatderivat, $C_{24}H_{28}N_4O_4$, bei 152°. Luftoxydation verwandelt dieses Oxaminooxim in dasselbe Dioxim, welches auch aus dem r-Carvonoxaminooxim entsteht. Die Dibenzoate beider Dioxime schm. bei 129°, und nicht, wie Mayrhofer angegeben hat, bei 118 bis 120°. *Fro.*

Arthur Stähler. Zur Kenntnis des Eucarvons. — Läßt man Eucarvon mit 2 Moll. freiem methylalkoh. Hydroxylamin stehen, so entsteht *Eucarvonoxaminooxim*, $C_{10}H_{15}{<}^{NOH}_{HNOH}$, Smp. 141 bis 142°, gereinigt über sein neutrales Oxalat, $C_{11}H_{19}O_4N_2$, Smp. 198°, dessen Pikrat in gelben Nadeln kristallisiert, dessen Diphenylcyanatverbindung, $C_{10}H_{16}N_2O_2:(CONHC_6H_5)_2$, bei 157° schm. Bei der Reduktion des Eucarvonoxims entsteht ein ungesättigtes Diamin. Die Bildung des Oxaminooxims beweist die α-Stellung der Doppelbindung im Eucarvon:



Fro.

Ernst Erdmann. Notiz über eine Verbindung von Mesityloxyd mit Quecksilberchlorid[1]). — Im Hinblick auf die Veröffentlichung von

[1]) Ber. 37, 4571—4572.

Willstätter und Pummerer, welche eine Verb. von Pyron mit $HgCl_2$ beschrieben haben, zeigt Vf., daß *Mesityloxyd* und *$HgCl_2$* sich zu einer Verb. $C_6H_{10}O.HgCl_2$, weiße Nädelchen aus A., l. in Ä. und W., wl. in $HgCl_2$-Lsg., vereinigen. Auch *Zimtaldehyd* vereinigt sich mit *$HgCl_2$* zu einer Verb. $C_9H_8O.HgCl_2$, Nadeln aus A., nicht aber Methylheptenon und Cineol. Vf. glaubt, daß die im Mesityloxyd, im Zimtaldehyd, Pyron und der Chelidonsäure vorhandene Gruppe .CO.CH: es ist, welche die Additionsfähigkeit begünstigt. *Fro.*

Th. von Fellenberg. Zur Kenntnis der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Mesityloxyd und Phoron [1]). — Die Rk. zwischen den ungesättigten Ketonen und Magnesiummethyljodid verläuft nach Grignard unter Bildung zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Vf. zeigt, daß sich bei genügender Vorsicht Zwischenprodd., nämlich tertiäre Alkohole, isolieren lassen. Das Prod. der Rk. mit *Mesityloxyd* wird mit kaltem W. und dann mit verd. Essigsäure versetzt, die äther. Lsg. getrennt, gewaschen, getrocknet und vorsichtig destilliert. So erhält man *Dimethylpentenol*, $C_7H_{14}O$, Sdp.$_{14}$ 46°, welches beim Destillieren bei gewöhnlichem Druck am besten über Na, W. abspaltet und in *2,4-Dimethylpentadiën-(2,4)*, Sdp.$_{750}$ 92 bis 93°, übergeht: $(CH_3)_2.C:CH.COH(CH_3)_2 = H_2O + (CH_3)_2.C:CH(CH_3):CH_2$. Mit konz. H_2SO_4 und Eisessig liefert Dimethylpentenol das *Dimere des Dimethylpentadiëns*, $(C_6H_{12})_2$, Sdp.$_{12}$ 98 bis 100°. — Analog liefert Phoron den *2,4,6-Trimethylheptadiën-(2,5)-ol-(4)*, $C_{10}H_{18}O$, Sdp.$_{0,25}$ 43 bis 46°, Smp. 57,5°, welcher an der Luft Sauerstoff aufnimmt und sich in eine *Verb. $C_{10}H_{18}O_3$*, dicke, nach Pfefferminz riechende Fl., verwandelt. Neben und durch Wasserabspaltung aus dem A. bildet sich *Dimethylheptatriën*, $C_{10}H_{16}$, Sdp.$_{14}$ 55 bis 57°, nach der Gleichung: $(CH_3)_2C:CH.COH(CH_3).CH:C(CH_3)_2 = H_2O + (CH_3)_2C:CH.C(:CH_2).CH:C(CH_3)_2$. *Fro.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon durch Kondensation von Citral mit Aceton unter Ausschluß von Wasser. [D. R.-P. Nr. 147839] [2]). — Durch Kondensation von Citral mit Aceton durch Alkaliamide unter Ausschluß von W. wird eine größere Ausbeute von *Pseudojonon* als bisher erhalten. *Oett.*

Pierre Coulin in Genf. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pseudojononhydrats. [D. R. P. Nr. 150771] [3]). — Man erhält *Homologe des Pseudojononhydrats*, indem man konz. Säuren (Phosphorsäure, H_2SO_4) unter fortwährendem Umrühren in zur Überführung in cyklische Derivate ungenügender Menge allmählich in das durch Kältegemisch abgekühlte Homologe des Pseudojonons einfließen läßt. Die Homologen des Pseudojononhydrats sollen zur Darst. von Riechstoffen Verwendung finden. *Oett.*

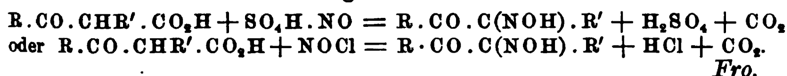
Haarmann und Reimer, chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H. in Holzminden. Verfahren zur Darstellung von vier isomeren Methyljononen. [D. R. P. Nr. 150827] [4]). — Von den homologen Jononen, welche aus Citral und einem homologen Aceton entstehen, das neben der Carbonylgruppe einerseits eine Methylgruppe, andererseits eine

---

[1]) Ber. **37**, 3578—3580. — [2]) Patentbl. **25**, 203. — [3]) Daselbst, S. 820. — [4]) Daselbst, S. 862.

Methylengruppe enthält, sind nicht nur je zwei, sondern je vier Isomere möglich. Je zwei der *Methyljonone*, und zwar ein α-Methyljonon und ein β-Methyljonon sind nun unter gewissen Bedingungen schwerer zur Bildung der im Patent Nr. 106 512 [1]) beschriebenen Hydrosulfonsäurederivate fähig als die beiden anderen. Pseudomethyljonon wird der beschriebenen Einw. einer schwach sauren Bisulfitlsg. ausgesetzt und dadurch ebenso wie auch die Methyljonone in zwei isomere Bestandteile, Pseudomethyljonon *a* (in Bisulfit leichter l.) und Pseudomethyljonon *b* (in Bisulfit schwerer l.) zerlegt. Es liefert nun Pseudomethyljonon *a* bei der Inversion mit Phosphorsäure, Ameisensäure usw. (Patentschrift Nr. 127 424 [2]) das α-Methyljonon *a*, bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 dagegen das β-Methyljonon *a*. In gleicher Weise gibt Pseudomethyljonon *b* das α-Methyljonon *b* oder das β-Methyljonon *b*. *Oett.*

L. Bouveault und René Locquin. Darstellung der Monoxime von α-Diketonen, R.CO.C(NOH).R'. VIII [3]). — Bei Anwendung der freien Säuren oder von deren Salzen lassen sich sowohl die α-Alkylacetessigsäuren als auch die α-Alkylacylessigsäuren unter 15 Kohlenstoffatomen in Isonitrosoketone verwandeln. Sind die β-Ketonsäuren in W. l., was bei den Gliedern bis 8 oder 9 Kohlenstoffatomen der Fall ist, so werden die Ester in der Kälte mit der berechneten Menge 2,5%igem Alkali verseift, durch Extraktion mit Ä. von Nebenprodd. befreit und die Lsg. mit der berechneten Menge salpetriger Säure behandelt. Dies kann geschehen, indem man die berechnete Menge Nitrit zusetzt und langsam die nötige Menge H_2SO_4 allmählich zugibt oder auch indem man Nitrosylchlorid in die Fl. leitet. Ist die Rk. beendet, so wird das Oxim mit Ä. extrahiert und im Vakuum rektifiziert. — In W. unl. Säuren werden am besten in Chlf. gelöst und mit Bleikammerkristallen oder Nitrosylchlorid bei 0 bis 20° behandelt. Die Rkk. verlaufen dann nach den Gleichungen:



$$R.CO.CHR'.CO_2H + SO_4H.NO = R.CO.C(NOH).R' + H_2SO_4 + CO_2$$

oder $$R.CO.CHR'.CO_2H + NOCl = R\cdot CO.C(NOH).R' + HCl + CO_2.$$

Fro.

René Locquin. Über einige neue Monoxime und Dioxime der α-Diketone [4]). — Die Monoxime oder α-Isonitrosoketone werden nach dem in obiger Arbeit beschriebenen Verfahren dargestellt, ihre Semicarbazone sind wl. und schm. hoch und sind zur Charakterisierung wenig geeignet; die Dioxime entstehen aus den Monoximen durch Kochen mit HCl-Hydroxylamin in alkoh. Lsg. und darauf folgende Fällung mit W. Man kristallisiert die Dioxime meist aus P. Ä. mit einigen Tropfen A. — Aus Methylacetessigsäure wird so erhalten *Oximido-2-butanon-3*, oder *Diacetylmonoxim*, $CH_3.C(NOH).CO.CH_3$, Sdp.$_8$ 83°, dessen Semicarbazon bei langsamem Erhitzen bei 260° schm. (Diels gibt 234 bis 235° an). Aus Äthylbutyrylessigsäure erhält man *Oximido-3-heptanon-4*, $C_2H_5.C(NOH).CO.C_3H_7$, Sdp.$_{10}$ 107 bis 108°. Aus Propylbutyrylessigsäure entsteht *Oximido-4-octanon-5 (Dibutyrylmonoxim)*, $C_3H_7.C(NOH).CO.C_3H_7$, Sdp.$_{12}$ 117 bis 120°. Aus Isopropylbutyrylessigsäure wird dargestellt *Oximido-3-methyl-2-heptanon-4*, $(CH_3)_2CH.C(NOH).CO.C_3H_7$,

[1]) Patentbl. **21**, 155. — [2]) Daselbst **23**, 237. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1159—1164. — [4]) Daselbst, S. 1164—1169.

$Sdp._{14}$ 115 bis 119°. Aus Äthylisovalerylessigsäure entsteht *Oxim 5-methyl-2-heptanon-4*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.C(NOH).C_2H_5$, $Sdp._{12}$ bis 118°, Smp. 38 bis 39°, und hieraus das *Dioximido-4, 5-methy heptan*, $(CH_3)_2CH.CH_2.C(NOH).C(NOH).C_2H_5$, Smp. 163° (166 167° korr.). Aus n-Amylacetessigsäure wird dargestellt *Oximido-6-o non-7*, $C_5H_{11}.C(NOH).CO.CH_3$, $Sdp._{11}$ 133°, Smp. 54°, und hie *Dioximido-6, 7-octan*, $C_5H_{11}.C(NOH).C(NOH).CH_3$, Smp. 169 bis 1 (173° korr.). Aus Methylcaproylessigsäure wird erhalten *Oximid octanon-6*, $CH_3.C(NOH).CO.C_5H_{11}$, $Sdp._{16}$ 139°, dessen Dioxim mit eben beschriebenen identisch ist. Aus Äthylcaproylessigsäure ents *Oximido-3-nonanon-4*, $C_2H_5.C(NOH).CO.C_5H_{11}$, $Sdp._9$ 131 bis 1 Smp. 33 bis 34°, und hieraus *Dioximido-3, 4-nonan*, $C_2H_5.C(NOH (NOH).C_5H_{11}$, Smp. 155° (158 bis 158,5 korr.). Aus sek. Cap acetessigsäure wird endlich erhalten *Oximido-8-methyl-7-dekano* $CH_3.CO.C(NOH).CH(CH_3).C_6H_{13}$, $Sdp._{10}$ 147 bis 148°, $D._0^4$ 0,9 dessen Semicarbazon bei 174° (korr. 178°) schm. *Fr*

L. Bouveault und René Locquin. Allgemeine Methode zur I stellung der α-Diketone[1]). — Die Methode besteht darin, daß die M oxime oder Dioxime der α-Diketone mit salpetriger Säure bei höchst 40° oder mit Bleikammerkristallen in Ameisensäurelsg. behandelt wer und gibt sehr gute Resultate. *Fr*

René Locquin. Über einige neue Diketone[2]). — Die nach ob Methode bereiteten Diketone sind gelbgrün gefärbt, zeigen dense Sdp. wie die entsprechenden Monoketone und einen um 50° niedrige Sdp. als die entsprechenden Isonitrosoketone. Mit Hydroxylamin lie sie farblose Dioxime, reduzieren in der Kälte Ag_2O unter Spiegelbild und geben mit Bisulfit Verbb., auch wenn sie die Gruppe $CH_3.C$ nicht enthalten. Die letztere Rk. ermöglicht oft, Diketone von den sprechenden Monoketonen zu trennen, da letztere sich mit Bisulfit n verbinden. Aus Äthylbutyrylessigsäure wird auf diese Art *Heptand 3, 4*, Sdp. 145 bis 146°, $D._0^4$ 0,885, dessen Dioxim bei 164 bis 165° sc bereitet. Aus Propylbutyrylessigsäure erhält man *Octandion-4, 5* o *Dibutyryl*, $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$, $Sdp._{12}$ 59 bis 60°, $Sdp._{755}$ 166 bis 1 $D._0^4$ 0,934, dessen Dioxim bei 182 bis 183° (186 bis 187° korr.) sc (Ponzio gibt 175° an.). Aus Äthylisovaleroylessigsäure entsteht *thyl-2-heptandion-4, 5*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.C_2H_5$, $Sdp._{18}$ 59 bis und aus Äthylcaproylessigsäure *Nonandion-3, 4*, $C_2H_5.CO.CO.C_5$ $Sdp._{10}$ 77 bis 80°, $D._0^4$ 0,927, dessen Dioxim bei 158,5° schm. Aus Caprylacetessigsäure erhält man endlich *Methyl-7-dekandion-8, 9*, C_6 $.CH(CH_3).CO.CO.CH_3$, $Sdp._{10}$ 94°, $D._0^4$ 0,891. *Fr*

Giacomo Ponzio. Semicarbazone der Isonitrosoketone und Acyldinitrokohlenwasserstoffe[3]). — Aus Isonitrosodiäthylketon und Se carbazidchlorhydrat entsteht in Ggw. von Natriumacetat das *Semica azon des Isonitrosodiäthylketons*, $CH_3.C(NOH).C(N_2H.CO.NH_2).C_2$ Smp. 219°. Ebenso werden dargestellt das *Semicarbazon des Isonitr methylpropylketons*, $C_2H_5.C(NOH).C(N_2H.CONH_2).CH_3$, Smp. 2

[1]) Bull. soc. chim [3] 31, 1169—1172. — [2]) Daselbst, S. 1173—1176.
[3]) Gazz. chim. ital. 34, I, 410—414.

und das *Semicarbazon des Isonitrosoäthylisobutylketons*, $CH_3 . C(NOH) . C(N_2H . CO . NH_2) . C_4H_9$, Smp. 203°. Durch Stickstofftetroxyd in trockenem Ä. werden diese Verbb. übergeführt in das *Semicarbazon des Propionyldinitroäthans*, $CH_3 . C(N_2O_4) . C(N_2H . CO . NH_2) . C_2H_5$, Smp. 147 bis 148°, das *Semicarbazon des Acetyldinitropropans*, $C_2H_5 . C(N_2O_4) . C(N_2HCONH_2) . CH_3$, Smp. 143 bis 144°, und das *Semicarbazon des Isovaleryldinitroäthans*, $CH_3 . C(N_2O_4) . C(N_2HCONH_2)C_4H_9$, Smp. 148 bis 149°. *Fro.*

Edward Charles Cyril Baly und Cecil Henry Desch. Die ultravioletten Absorptionsspektra einiger Enolketotautomeren. I. Acetylaceton und Acetessigester[1]). — Zu den Versuchen wurden außer *Acetylaceton* und *Acetessigester* auch deren *Metallderivate*, ferner *Äthylacetessigester*, *β-Äthoxycrotonsäureester*, *β-Aminocrotonsäureester* und *Methylacetylaceton* herangezogen. Die Spektra alkoh. Lsgg. wurden photographiert. Die erhaltenen Resultate machen es wahrscheinlich, daß in den Lsgg. durchweg die Enol- und die Ketoform in einem Zustande dynamischer Isomerie vorhanden sind, so daß ein fortwährender Umtausch zwischen beiden stattfindet. Die molekularen Schwingungen verursachen das Auftreten eines Absorptionsbandes, dessen Beständigkeit bei Konzentrationsänderungen ein Maß für die relative Anzahl der im Übergangsstadium befindlichen Moll. ist. *Fa.*

F. Giolitti. Dilatometrische Messungen an tautomeren Substanzen[2]). — Reiner *Acetessigester*, Sdp. 181 bis 181,5°, hat $D._{15} = 1,0236$, woraus sich das Mol.-Vol. 126,9 berechnet. Dieser Wert wird durch Zusatz von Pyridin oder Na-Äthylat nicht geändert. Dilatometrische Versuche wurden mit *Acetylaceton*, Acetessigester und *Acetylacetonchloral* ausgeführt. Die erstere Substanz zeigte, wie nach den Versuchen von Perkin[3]) zu erwarten war, zwischen 70 bis 95° ein Ansteigen der Kurve, bzw. eine Vermehrung der Ketoform. Dagegen zeigte das Diagramm beim Acetessigester zwischen — 16 und + 100° eine Gerade, wonach derselbe zwischen diesen Temperaturgrenzen seine Konstitution entweder gar nicht oder ganz gleichmäßig ändert. Die alkoh. Lsg. des Acetylacetonchlorals gibt mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung, welche nach Wislicenus[4]) einen durch das Lösungsmittel veranlaßten, teilweisen Übergang der Keto- in die Enolform anzeigt. Demgemäß war im Dilatometer eine Kontraktion der alkoh. Lsg. zu erwarten, welche aber *nicht* eintrat. Aus diesen widersprechenden Resultaten schließt Vf., daß die seitherigen Hypothesen zur Erklärung der Tautomerie nicht genügen und daß wahrscheinlich nur die physikalischen Methoden sichere Anhaltspunkte liefern werden. *Fa.*

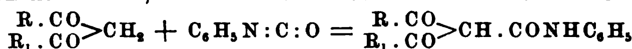
Walther Dilthey. Über die Einwirkung von Titantetrachlorid auf 1,3-Diketone[5]). — Vf. widerholt die Versuche von Rosenheim, Löwenstamm und Singer, welche Titantetrachlorid auf Acetylaceton und auf Acetessigester einwirken ließen und dabei Verbb. erhalten haben, die sie als Acetylaceton, $TiCl_3(C_2H_5)_2O = C_9H_{17}O_3Cl_3Ti$, und als $H_3C . CO . C(:TiCl_2) . CO_2C_2H_5 + (C_2H_5)_2O$ angesprochen haben. Vf. findet, daß diese Verbb. anderen Formeln entsprechen und analog den Acetyl-

---

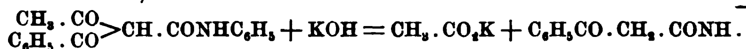
[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1029—1041. — [2]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 208—220. — [3]) Chem. Soc. J. **61**, 800; JB. f. 1892, S. 447. — [4]) Ann. Chem. **291**, 147; JB. f. 1896, S. 1282. — [5]) Ber. **37**, 588—592.

acetonaten des Siliciums, die er früher beschrieben hat, zusammenges sind. Die Verb. aus *Acetylaceton* entspricht in der Tat der Summ formel $C_{10}H_{14}O_4Cl_2Ti$ = Acetylaceton $TiCl_2$, ist ätherfrei, da si derselben Zusammensetzung auch aus Eisessig- und Chloroforml gewonnen werden kann. Die Formel ist übrigens zu verdreifachen entspricht also $C_{30}H_{42}O_{12}Cl_6Ti_3$ = [Acetylaceton$_3$Ti]$_2$.$TiCl_6$, da es lingt, ein Eisenchloriddoppelsalz, $C_{15}H_{21}O_6Cl_4TiFe$ = Acetylaceto .$FeCl_4$, und ein Platinchloriddoppelsalz, $C_{30}H_{42}O_{12}Cl_6Ti_2Pt$ = [Ac aceton$_3$Ti]$_2$$PtCl_6$, darzustellen. Auch die aus *Acetessigester* erhal Verb. entspricht nicht der oben erwähnten Formel, sondern der Fo $C_{36}H_{54}O_{18}Cl_6Ti_3$ = (Acetessigester$_3$Ti)$_2$$TiCl_6$. *Fr*

W. Dieckmann, J. Hoppe und R. Stein. Über das Verhalten 1,3-Dicarbonylverbindungen gegen Phenylisocyanat[1]). — Acetessige und andere acyklische 1,3-Dicarbonylverbb. (Benzoylessigester, Ac aceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan und Malonester) reagieren Phenylisocyanat unter Bildung von C-Carbaniliden und nicht, wie viel angenommen wurde, von O-Aniliden. So entstehen nach der Gleich



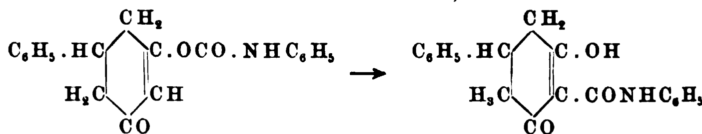
z. B. aus Dibenzoylmethan und Benzoylaceton, Verbb., die von and Seite bereits als O-Carbanilide beschrieben sind, aber in der Tat *Dibenzoylessiganilid* und *Acetylbenzoylessiganilid* aufzufassen sind. weise für die C-Carbanilidoformel dieser Verbb. sind ihr Säurecharal ihre Eisenchloridrk. und ihre Spaltbarkeit nach der Claisenschen R durch KOH, z. B:



O-Carbanilide sind neutral, zeigen keine Eisenchloridrk. und we durch KOH in Phenylisocyanat und 1, 3-Dicarbonylverbb. gespalten, $C_6H_5CO.CH:CH.OCO.NHC_6H_5 + KOH = C_6H_5NCO +$ $+ C_6H_5CO.CH:CHOH$. Ganz reine 1,3-Dicarbonylverbb. und Phe isocyanat reagieren nicht miteinander, es bedarf dazu einer Spur Alkali. Monoalkylderivate der 1,3-Dicarbonylverbb. reagieren schwerer mit Phenylisocyanat, immerhin gelang es, die Rk. beim Ber acetessigester durch Spaltung des Prod. zu *Benzylmalonanilids* nachzuweisen:



Formyl- oder Oxymethylenverbb. und Hydroresorcine reagieren eb wie die Phenole primär mit Phenylisocyanat unter Bildung von O-C aniliden. Hydroresorcin und Phenole reagieren in Abwesenheit, methylenverbb. wahrscheinlich nur in Ggw. von Alkali. Die O-C anilide der Hydroresorcine werden durch alkal. Kondensationsmittel besten bei 100° in C-Carbanilide verwandelt, z. B.



[1]) Ber. 37, 4627—4638.

Eine analoge Umwandlung des O-Carbanilids des Oxymethylenacetophenons wird durch K_2CO_3 in dessen äther. Lsg. hervorgerufen: $C_6H_5.CO.CH:CHOCONHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO.C(:CHOH).CONH.C_6H_5$. Auch Phloroglucin reagiert in Ggw. von Alkali mit Phenylisocyanat unter Bildung eines O-Tricarbanilids, verschieden von der von Goldschmidt und Meister erhaltenen Verb. — Die Bewertung des Phenylisocyanats als Reagens für die Konstitutionsbestimmung tautomerer 1,3-Dicarbonylverbb. bedarf nach diesen Ergebnissen einer wesentlichen Einschränkung. — Aus Phenylisocyanat und Kupferacetessigester entsteht *Acetylmalonanilidsäureäthylester*, $CH_3.COH:C(CO_2C_2H_5)CO.NHC_6H_5$. Analog entsteht *Benzoylmalonanilidsäureäthylester*, $C_6H_5.COH:C(CO_2C_2H_5).CONHC_6H_5$, Nadeln aus A., Smp. 142 bis 143°, spaltbar zu Benzoësäure und *Malonanilidsäure*, Smp. 132°. Benzylacetessigester und Phenylisocyanat liefern *Benzylacetylmalonanilidsäureäthylester*, $(C_6H_5CH_2)(CH_3CO)C(CO_2C_2H_5).CONHC_6H_5$, nicht isoliert, spaltbar zu *Benzylmalonanilidsäure (Hydrozimtcarbonsäuremonoanilid)*, $C_6H_5CH_2.CH(CO_2H).CONHC_6H_5$, Smp. 97°. Aus Acetylaceton und Phenylisocyanat erhält man *Diacetessigsäureanilid*, $(CH_3CO)_2CHCONHC_6H_5$, Smp. 117 bis 119°, spaltbar zu Acetessiganilid. Analog entstehen aus Benzoylaceton und Dibenzoylmethan *Acetylbenzoylessigsäureanilid*, $CH_3.COH:(C_6H_5CO)C.CONHC_6H_5$, Smp. 126°, und *Dibenzoylessigsäureanilid*, $(C_6H_5CO)_2CH.CONHC_6H_5$, Smp. 196 bis 198°, beide spaltbar zu *Benzoylessigsäureanilid*, Smp. 109°. Malonester liefert mit Phenylisocyanat *C-Carbanilidomalonester (Methenyltricarbonsäuremonoanilliddiäthylester)*, $(C_2H_5CO_2)_2CH.CONHC_6H_5$, Smp. 124°, spaltbar zu Malonanilidsäure. — Mit Phenylisocyanat erhält man ferner aus *Dimethylhydroresorcin* das *O-Carbanilid*, $C_{15}H_{17}O_3N$, Smp. 105 bis 106°, spaltbar in Phenylcarbaminsäureester und Dimethylhydroresorcin, umgelagert in *C-Carbanilid*, $C_{15}H_{17}O_3N$, Smp. 93 bis 94°, aus *Phenylhydroresorcin* das *O-Carbanilid*, $C_{19}H_{17}N_3N$. spaltbar unter Rückbildung des Hydroresorcins, umgelagert in *C-Carbanilid*, $C_{19}H_{17}O_3N$, Smp. 136°; *Oxymethylenacetophenon* liefert das *O-Carbanilid*, $C_{16}H_{13}O_3N$, Smp. 123 bis 125°, spaltbar zum Ausgangsmaterial und umgelagert in das *C-Carbanilid*, $C_{16}H_{13}O_3N$, Smp. 93 bis 94°. Aus Phloroglucin entsteht das *O-Tricarbanilidophloroglucin*, $C_6H_3(OCONHC_6H_5)_3$, Smp. 190 bis 191°, spaltbar zum Ausgangsmaterial, aus *Phloroglucindicarbonsäureester* entsteht endlich das *O-Tricarbanilid*, $C_{33}H_{29}O_{10}N_3$, spaltbar zum Ausgangsmaterial. *Fro.*

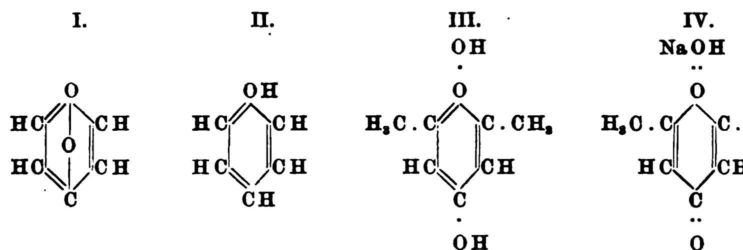
Franz Feist. Acetylacetondioxim aus Sorbinsäure [1]). — Erwärmt man *Sorbinsäure* mit 4 Moll. Hydroxylamin in Methylalkohol in einer Druckflasche 5 Stdn. auf 100°, so entsteht *Acetylacetondioxim*, $C_5H_{10}N_2O_2$, Smp. 149 bis 150°, welches Fehlingsche Lsg. in der Kälte reduziert, vermutlich, weil es als tautomeres Hydroxylaminooxim, $CH_3.C(NHOH):CH.C(CH_3):NOH$ reagiert. *Fro.*

John Norman Collie. Die Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und die Konstitution der Pyronverbindungen [2]). — Bei der Einw. von Acetylchlorid auf die Na-Verb. des Diacetylacetons entstehen je nach den Bedingungen drei verschiedene, aber isomere Verbb., $C_{11}H_{12}O_4$, deren eine bei 124° schm. und das er-

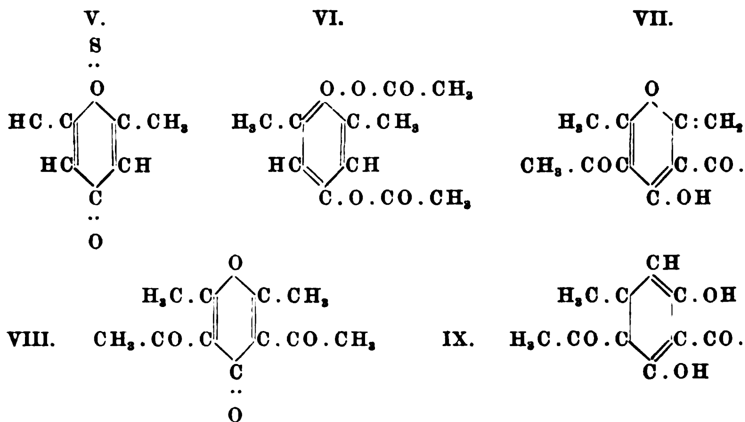
---

[1]) Ber. 37, 3316. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 971—980.

wartete *Diacetyldimethylpyron* ist, deren zweite bei 94° schm., mit F Rotfärbung ergibt und als *Diacetylorcinol* angesprochen wird, wäh die dritte, welche nur bei absolut trockenen Reagenzien und ganz derer Temperatur entsteht, bei 75° schm. und durch Säuren in die V vom Smp. 124°, durch Alkalien in die vom Smp. 95° verwandelt v — Zur Erklärung dieser Tatsachen nimmt Vf. eine neue Formel das *Pyron* (I) an. Diese Formel wäre auch eine Erklärung der a mal hohen Refraktionsindices des Dimethylpyrons und Diacetylace Letzteres wäre als Derivat des hypothetischen *Oxens* (II) als *Dihydr dimethyloxen* (III) aufzufassen. Diese Formel (III) eröffnet die Mög keit, daß sich das Diacetylaceton zu einer chinonartigen Verb. oxydi lassen müßte. Es gelingt zwar nicht, eine solche zu fassen, wohl erhält Vf. solche gegen W. unbeständige Färbungen, wenn er Diac aceton mit NaOH oder mit S im Mörser verreibt. Vielleicht entst hierbei die chinonartigen Verbb. IV und V.



Mit dieser Theorie erklärt Vf. die Bildung der oben erwähnten Verbb., indem er annimmt, daß das erste Prod. der Einw. von Ac chlorid auf Na-Acetylaceton die Verb. VI ist, welche sich sofort in das ist die Substanz vom Smp. 75°, umlagert, letztere gibt mit *Diacetyldimethylpyron* (VIII) und mit NaOH *Diacetylorcinol* (IX).



Das Salz des Diacetylacetons, $C_7H_8O_3Na, H_2O$, liefert in Chlf. mit Ac chlorid ohne wesentliche Kühlung *Diacetyldimethylpyron*, Smp. 1 welches über sein HCl-Salz in Dimethylpyron verwandelt werden ka Bei größerer Vorsicht entsteht *Diacetylorcinol*, Smp. 95°, welches

H_2SO_4 in Orcinol gespalten und in eine Acetylverb. $C_{11}H_{11}O_4 . COCH_3$, Smp. 75°, verwandelt werden kann. Mit Br geht das Diacetylorcinol in die Verb. $C_{11}H_{11}O_4Br$, Smp. 79°, über. — Bei — 15° und absoluter Trockenheit der Reagenzien entsteht die isomere Verb., Smp. 75°. *Fro.*

Kohlenhydrate. Pentosen und Hexosen.

Edmund O. von Lippmann. Die Chemie der Zuckerarten [1]). — Die Bedeutung dieses hervorragenden Werkes ist gelegentlich der Besprechung der zweiten Auflage in diesem Jahresbericht bereits gewürdigt worden [2]). In den inzwischen verflossenen 10 Jahren hat sich der zu bearbeitende Stoff nahezu verdoppelt, und es ist erstaunlich und bewunderungswürdig, daß es der Arbeitskraft des Vfs. dennoch gelungen ist, die gewaltige Aufgabe zu bewältigen und uns ein völlig neugestaltetes Werk zu bieten, welches an Vollständigkeit und Zuverlässigkeit, an Übersichtlichkeit, an Klarheit und Knappheit der Darst. und an Sorgfalt des Quellennachweises und der Inhaltsangabe den höchsten Ansprüchen genügt. Es bedarf keines Wortes, daß das ausgezeichnete Buch gleich den früheren Auflagen in den Kreisen der Fachgenossen eine dankbare und allgemeine Aufnahme finden wird. *Kp.*

A. Seyewetz und Gibello. Synthese von Zuckern mittels Trioxymethylen und Natriumsulfit [3]). — Wenn man eine Lsg. von Trioxymethylen in Natriumsulfitlsg. kocht, so erhält man je nach den angewandten Mengen entweder eine farblose, oder eine gelbe Zuckerlsg., oder eine braune mit starkem Karamelgeruch. Die höchste Ausbeute wurde erzielt mit 1 Tl. Trioxymethylen auf 20 Tle. Na_2SO_3 und 200 Tle. W.; dann ist die Rk. nach 10 Min. beendigt, das Prod. indessen gefärbt; verwendet man 1 Tl. Trioxymethylen, 1 Tl. Na_2SO_3 und 10 Tle. W., so muß man $2^3/_4$ Stdn. lang kochen; die Ausbeute sinkt auf (oder um?) $^2/_3$, das Prod. ist aber farblos. Aus dem Zuckergemisch von verschiedenen Versuchen mit wechselnden Verhältnissen der Ingredienzien wurden mit essigsaurem Phenylhydrazin isoliert: *β-Formosazon* [4]), Smp. 148°, und *Glycerosazon* [5]), Smp. 131°; außerdem wurde eine unschmelzbare, in sd. Bzl. unl. Verb. in glänzenden Kristallblättern, wahrscheinlich ein *Doppelsulfit* von *Natrium* und *Phenylhydrazin*, beobachtet. Zur vergleichenden Untersuchung der farblosen und der gefärbten Prodd. wurden einerseits 100 g Trioxymethylen, 100 g Na_2SO_3 und 1 l W., andererseits 100 g Trioxymethylen, 200 g Na_2SO_3 und 2 l W. gekocht. In beiden Fällen schied sich bei 5 Min. langer Behandlung mit Phenylhydrazin und Essigsäure zunächst *Formosazon* vom Smp. 123° (Loew) ab, während es bei $1^1/_2$ stündigem Digerieren in *β-Formosazon* vom Smp. 148° überging. Außer den beiden Formosazonen lieferte das gefärbte Zuckergemisch noch *α-Acrosazon*, *Glycerosazon* und die un-

---

[1]) Dritte völlig umgearbeitete Auflage. Groß 8°. XXXVIII u. 2003 Seiten in zwei Halbbänden. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1904. — [2]) JB. f. 1895, S. 1285. — [3]) Compt. rend. 138, 150—152; ausführlicher Bull. soc. chim. [3] 31, 434—440. — [4]) O. Loew, JB. f. 1888, S. 1517. — [5]) E. Fischer und J. Tafel, JB. f. 1887, S. 1282.

schmelzbare, in sd. Bzl. unl. Verb. Das farblose Zuckergemisch li nur die letztere Verb. neben den 2 Formosazonen. Aus der a Mutterlauge von dem α-Acrosazon des gefärbten Zuckers konnte geringe Menge eines anderen Osazons, vielleicht Glucosazon, abgesch werden. Sowohl die farblosen als die gefärbten Zucker zeigten v Drehungsvermögen, noch waren sie gärungsfähig. Wenn in der aktionsmischungen das Trioxymethylen durch eine entsprechende M Formaldehydlsg. ersetzt wurde, entstanden nur die Loewschen F osazone neben der in Bzl. unl. Verb. *O.*

Adalbert Segin. Zur Einwirkung von Bakterien auf Zu arten. 2. Mitteilung [1]). — Vf. untersuchte die Einw. verschie Bakterien auf Serum- und Nutrosenährböden, welche mit verschie Zuckerarten versetzt waren. Auch hier zeigte sich, daß die W standsfähigkeit der Zuckerarten gegen Bakterien, ähnlich wie g Hefe, von der Anzahl der C-Atome im Mol. abhängig ist. *O.*

R. S. Morrell und A. E. Bellars. Wirkung von Wasser hyperoxyd auf Kohlenhydrate in Gegenwart von Ferrosulfat [2]). — früheren Untersuchungen von Morrell und Crofts [3]) über d Gegenstand werden zusammengefaßt. Neuerdings wurden Beo tungen über die Änderung des Drehungsvermögens während der dation angestellt. Bei den Hexosen ist die Winkelabnahme proport der Menge H_2O_2 auf 1 Mol. Zucker, bei Glucose und Fructose ung gleich groß, größer bei der Galactose, welche leichter eine Keto als ein Oson liefert. Die Abnahme des Drehungsvermögens der B scheint mit ihrer Neigung zur Hydrolyse zusammenzuhängen. — alkoh. Lsg. eines Osons gibt mit Guanidin eine weiße, halbkristallin Verb. von der Zus. $CH_5N_3, C_6H_{10}O_6, C_2H_6O$. Im Anschluß an Beobachtung wurden Additionsprodd. von 3 Moll. *Glucose* oder *M* mit 2 Moll. *Guanidin* dargestellt. Die Glucoseverb. hat $[\alpha]_D +$ nach 5 Tagen — 5,7°. In wäss. Lsgg. reagieren diese Verbb. alka und werden durch verd. Säuren zersetzt. *O.*

A. Berg. Über eine Reaktion der Zucker mit Aldehydfunkti — Bromwasser oxydiert die Aldosen zu Hydroxysäuren, welche stark verd., schwach saurer Lsg. von $FeCl_3$ eine intensive Gelbfär geben [5]), während Ketosen bei mäßiger Einw. von Br unverä bleiben. Man erwärmt 2 bis 3 cg des Zuckers mit 10 ccm frisc reitetem Bromwasser 10 Min. lang auf 60 bis 70°. Dann kocht das Brom fort und setzt 10 ccm einer Lsg. zu, welche aus 100 ccm mit 4 Tropfen $FeCl_3$ von 45° Bé. und 2 Tropfen HCl von 22° Bé. gestellt wurde. Das Auftreten einer gelben Färbung zeigt die einer Aldehydgruppe im Zucker an. Die angewandten Zucker, b ders Ketosen, müssen sehr rein sein; die Rk. kann als Reinheitsp für letztere dienen. Bei der Prüfung von Polyosen darf zur Vermei von Inversion das Bromwasser keine freie Säure enthalten. *O.*

---

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. **12**, II, 397—400; Ref. Chem. C 75, II, 1290—1291. — [2]) Chem. News **90**, 158—159. — [3]) JB. f. 1899, S. f. 1903, S. 983. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1216—1217. — [5]) Berg, 1894, S. 890.

L. Maquenne und W. Goodwin. Über die Phenylurethane Zucker [1]). — Sie wurden durch Kochen der Zucker mit einer Lsg. Phenylisocyanat in seinem 2- bis 3 fachen Vol. wasserfreiem Pyridin lten. Die Rk. erfolgt schnell, und es entsteht nur wenig Diphenyl-stoff als Nebenprod. Die Verbb. sind amorph oder mikrokristal-ch und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr wl. Sie schm. nstant unter Zers. Durch Säuren und verd. Alkalien werden sie t in der Wärme nicht angegriffen; Fehlingsche Lsg. reduzieren nicht; sie enthalten demnach keine Aldehydfunktion mehr. Auch saccharide lassen sich nach der neuen Methode in ihre Phenyl-aminsäureester überführen. *Tetraphenylurethan der l-Arabinose*, $_5O_5(CONHC_6H_5)_4$, weißes, amorphes Pulver, Smp. 250 bis 255°. *aphenylurethan der l-Xylose* schm. bei 265 bis 270°. *Pentaphenyl-an der d-Glucose*, $C_6H_7O_6(CONHC_6H_5)_5$, amorphes Pulver, Smp. , sehr wl. in sd. A. *Pentaphenylurethan der d-Galactose*, Smp. [2]) . Die Phenylurethane der Mannose und Saccharose konnten wegen Löslichkeit von gleichzeitig entstandenem Diphenylharnstoff nicht nnt werden. *Octophenylurethan der Lactose*, $C_{12}H_{14}O_{11}(CONHC_6H_5)_8$, 275 bis 280°. *Octophenylurethan der Trehalose*, Smp. 283°. *Hen-phenylurethan* [3]) *der Melezitose*, $C_{18}H_{21}O_{16}(CONHC_6H_5)_{11}$, Smp. . Die Phenylurethane von Mannit und Dulcit enthalten *sechs* ylcarbaminsäurereste und nicht fünf, wie Tessmer [4]) infolge un-tändiger Veresterung früher fand. *Hexaphenylurethan des Man-* $C_6H_8O_6(CONHC_6H_5)_6$, sehr kleine Nadeln, Smp. 303°. *Hexa-ylurethan des Dulcits* schm. bei 315°. *Heptaphenylurethan des eïts*, $C_7H_9O_7(CONHC_6H_5)_7$, Smp. 297°. — Die Isocyanate der eihe scheinen mit den Zuckern auf gleiche Weise wie das Carbanil agieren. Mannit verbindet sich bei 130° mit Cyansäureäthylester zu *nithexaäthylurethan*, $C_6H_8O_6(CONHC_2H_5)_6$, vom Smp. 270°. *O. H.*

Maquenne und Goodwin. Über die Semicarbazone der redu-nden Zucker [5]). — Zur Darst. der Semicarbazone von Aldosen über-man 1 Mol. des Zuckers in konz. wäss. Lsg. mit 1¹/₄ Mol. Semi-azid in alkoh. Lsg. der Kristallisation. Nach einigen Tagen wird Prod. abgesaugt und 1- oder 2 mal aus W. umkristallisiert. Die b. kristallisieren im allgemeinen gut; sie sind erheblich schwerer die entsprechenden Zucker und enthalten fast immer Kristallw., ie manchmal erst bei beginnender Zers. abgeben. Sie schm. un-f unter Gasentw. Ihr Drehungsvermögen ist, die Rhamnoseverb. enommen, beträchtlich geringer als das der Stammzucker; sie zeigen lich Multirotation, und ihre Drehung wird erst nach mehreren n konstant, wahrscheinlich unter teilweiser Hydrolyse. Zum Nach- und zur Trennung der reduzierenden Kohlenhydrate sind die Semi-azone wenig geeignet. Das *Lävulosesemicarbazon* kristallisiert nur rordentlich langsam, das *Maltosesemicarbazon* überhaupt nicht [6]). — *inosesemicarbazon* [7]), $C_5H_{10}O_4 : N_2H . CO . NH_2$, kleine Kristalle,

[1]) Compt. rend. **138**, 633—636; Bull. soc. chim. [3] **31**, 430—434. — Bull. steht 270°. — [3]) Im Original steht wohl aus Versehen „*Ennéa-luréthane*". — [4]) JB. f. 1885, S. 1213. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 31, —1078. — [6]) Vgl. Kahl, nachstehendes Referat. — [7]) Vgl. W. Herz-JB. f. 1897, S. 1461.

Smp. 190°, l. in 6,5 Tln. W. von 20°; [α] + 25° nach der Auflös + 23,8° nach 24 Stdn. *Xylosesemicarbazon*, $C_6H_{13}N_3O_5$, glänze voluminöse Kristalle, Smp. 202 bis 204°, $[\alpha]_D$ — 38,8° sofort, — nach 2 Tagen; 100 ccm wäss. Lsg. von 21° enthalten 21,5 g der *Rhamnosesemicarbazon* [1]), $C_6H_{12}O_4 : N_2H.CO.NH_2 + 0{,}5\,H_2O$, Kristalle, Smp. 183°, $[\alpha]_D$ + 75° bei der Auflösung, + 50° nach 5 Ta 100 ccm Lsg. von 21° enthalten 4,47 g. *Glucosesemicarbazon* [2]), C_6H $: N_2H.CO.NH_2 + 2\,H_2O$, große Kristalle, verlieren das W. bei schm. bei 197 bis 198°; $[\alpha]_D$ anfangs — 17°, nach 3 Tagen — 100 ccm Lsg. von 21° enthalten 2 g. *Mannosesemicarbazon* [1]), C_7H_{15} + 0,5 H_2O, voluminöse Kristalle, Smp. 117°, $[\alpha]_D$ sogleich — 53°, 24 Stdn. — 43°; 100 ccm Lsg. bei 20,5° enthalten 7 g. *Galactose-carbazon* [2]), $C_7H_{15}N_3O_6$, Smp. 200 bis 202°, $[\alpha]_D$ zuerst + 3,1°, 48 Stdn. + 16,9°; 100 ccm wäss. Lsg. enthalten bei 20,5° 8,9 g. *Lac-semicarbazon*, $C_{12}H_{22}O_{10} : N_2H.CO.NH_2 + 2\,H_2O$, Smp. 185°, anfangs + 10,6°, nach 24 Stdn. + 11,25°; Löslichkeit 19,8 g in 100 Lsg. von 20,5°. *Cellosesemicarbazon*, $C_{13}H_{25}N_3O_{11} + 2\,H_2O$, kri-linisches Pulver, Smp. 183 bis 185°, $[\alpha]_D$ sogleich — 7,8°, nach 48 — 5,2°; 100 ccm Lsg. von 21° enthalten 7,2 g. *O.*

Richard Kahl. Über die Paarung von Säurehydraziden Zuckerarten [3]). — Vf. war bestrebt, sehr wl. Zuckerverbb. dieser herzustellen [4]). Durch Erwärmen von p-Brombenzoësäureäthylester alkoh. wäss. Hydrazinlsg. am Rückflußkühler wurde *p-Brombenzhydr* bereitet. Kristalle, Smp. 164°, fast unl. in kaltem W., ll. in A. 2stündigem Erhitzen mit d-Glucose und 95%igem A. gibt es *d-Glucose-p-brombenzhydrazon*, feste, papierähnliche Krusten, zers. rasch erhitzt, bei 206 bis 207°, sehr wl. in kaltem W. und sonst Lösungsmitteln, ll. in Pyridin, durch Ä. fällbar, wird bei gelindem wärmen mit verd. H_2SO_4 in Hydrazinsulfat, p-Brombenzoësäure Dextrose gespalten. Die zur Reindarst. der Zucker sehr geeig Spaltung mit Benzaldehyd gelingt, wie bei allen neu hergestellten H azonen, leicht in sd. wäss. Lsg. Bessere Ausbeuten wurden bei Paarung in Essigsäure erhalten; eine quantitative Abscheidung Hydrazons gelang jedoch nicht. Die schon von Wolff am Invertzu gemachte Beobachtung erweitert Vf. dahin, daß die *Säurehydrazide nur mit Aldosen*, nicht aber mit Ketosen und Biosen verbinden, nach als Reagenzien auf Aldehydzucker Verwendung finden könne *l-Arabinose-p-brombenzhydrazon*, mikrokristallinischer, weißer Nie schlag, zers. sich bei 215 bis 216°, sehr wl. in allen üblichen Lösu mitteln, auch in kaltem Pyridin. — *Xylose-p-brombenzhydrazon* sich bei 258 bis 260°, wird von Pyridin gelöst, aber zugleich gespa — *d-Mannose-p-brombenzhydrazon*, mikroskopische, flache Prismen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unter teilweiser Spaltung w. Pyridin. — *d-Galactose-p-brombenzhydrazon*, mikroskopische Pris zersetzlich bei 216°, durch Pyridin und sd. W. leicht spaltbar

---

[1]) Vgl. Kahl, nachstehendes Referat. — [2]) Vgl. A. u. W. Herzf JB. f. 1895, S. 1305; Breuer, JB. f. 1898, S. 1326. — [3]) Zeitschr. Ver. Rü zuckerind. 1904, S. 1091—1119; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1493—1494. — [4]) Radenhausen, JB. f. 1894, S. 1102; Wolff, JB. f. 1895, S. 1304; H feld, daselbst, S. 1305.

lorbenzhydrazid kristallisiert aus W. in langen, verfilzten Nadeln Smp. 163°, ll. in A. und sd. W., unl. in Ä., Bzl. und kaltem W. it wurden *d-Glucose-* und *l-Arabinose-p-chlorbenzhydrazon* bereitet. e gleichen den Bromverbb. in ihren Löslichkeitsverhältnissen, sind weniger stabil und lassen sich nur in alkoh. Lsg. gewinnen, da gsäure spaltet; auch A. zers. bei längerem Kochen. Zersetzungs-t 211 bzw. 203°. — Das *o-Jodbenzhydrazid* konnte aus o-Jod-oësäureäthylester nicht gewonnen werden; es entstand das *An-id der o-Hydrazinobenzoësäure.* — *Salicylsäurehydrazid*, lange Pris-aus W., Smp. 147°, fast unl. in kaltem W., wl. in Ä., ll. in Bzl., gsäure und sd. W., sehr ll. in A. — *d-Glucosesalicylsäurehydrazon*, iges Pulver, Zersetzungspunkt 198°, unl. in Ä., Bzl. und kaltem W., durch sd. W. sofort, durch sd. A. langsam und durch kaltes W. ählich gespalten; Darst. in essigsaurer Lsg. daher unmöglich. — *abinosesalicylsäurehydrazon*, feiner, körniger, kristallinischer Nieder-g, Zersetzungspunkt 191°, verhält sich wie die Glucoseverb. — aus Gallussäureäthylester und wäss. Hydrazinlsg. gewonnene *Gallus-ehydrazid* ist ein kristallisiertes Pulver, zers. sich bei 295 bis 298°, nl. in Ä., Bzl., A. und kaltem W., sehr wl. in sd. W., l. in Säuren Alkalien; die Lsg. in NH_3 färbt sich rot. Paarungsversuche des razids mit Zuckern blieben erfolglos, da es nicht ohne Zers. in zu bringen war. — Da das *Glucosebenzolsulfohydrazon* [1]), dessen etzungspunkt Vf. bei 180° fand, l. in kaltem W. und sehr ll. in sd. t, stellte Vf. die Naphtylverbb. dar. Aus alkoh. Lsg. von β-Naphtyl-chlorid und wäss. 50%iger Hydrazinhydratlsg. wurde *β-Naphtyl-hydrazid* bereitet. Es kristallisiert aus A., schm. bei 137 bis 139°, ast unl. in Essigsäure und liefert sehr wl. Hydrazone, die Vf. Isolierung der Aldehydzucker besonders empfiehlt. — *d-Glucose-phtylsulfohydrazon*, mikroskopische Prismen, unl. in Ä., Bzl., w. A. kaltem W., wird von sd. W. und Benzaldehyd vollständig in Zucker Benzyliden-β-naphtylsulfohydrazid gespalten. — *l-Arabinose-β-tylsulfohydrazon*, Zersetzungspunkt 175°, verhält sich wie die oseverb. — Paarungsversuche mit Fettsäurehydraziden (der Pal-säure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure) führten zu keinem bnis. — Wie die Säurehydrazide reagiert auch Semicarbazid nur Aldosen [2]), kann daher ebenso als Reagens auf Aldehydzucker n. — *Rhamnosesemicarbazon* scheidet sich aus einem Gemisch von Semicarbazidchlorhydrat, 1,6 g Kaliumacetat (in 6 g W. gelöst) konz. Lsg. von 2,7 g Rhamnose kristallinisch ab. Zersetzungspunkt bis 170°. Mikroskopische Prismen aus 85%igem A., l. in W., in Ä., sehr wl. in absolutem A. — *d-Galactosesemicarbazon*, wie die nnoseverb. darstellbar, scheidet sich aus wäss. Lsg. nur nach ung ab. Flache Prismen aus 90%igem A.; Zersetzungspunkt 186 89°, ziemlich ll. in W., unl. in Ä., wl. in absolutem A. — *d-Man-semicarbazon*, mikroskopische Prismen aus 85%igem A., l. in W., in Ä., fast unl. in absolutem A., stark hygroskopisch. — Gegen sen verhält sich Semicarbazid völlig indifferent; das Drehungs-

[1]) Wolff, a. a. O. — [2]) Vgl. A. u. W. Herzfeld, JB. f. 1895, S. 1305; 97, S. 1461; Breuer, JB. f. 1898, S. 1326, sowie vorstehendes Referat.

vermögen von Lävulose- und Sorboselsgg. wurde durch Ggw. von S
carbazid nicht beeinflußt. *O.*

Rudolf Ofner. Über die Abscheidung von Aldosen durch se
däre Hydrazine [1]). — Zunächst wird eine verbesserte Darstellungsme
des Methylphenylglucosazons mitgeteilt. Sodann wird beschrieben
man folgende Zuckerhydrazone aus *essigsaurer* Lsg. gewinnen k
Glucosemethylphenylhydrazon [2]), Smp. 126 bis 130°; *Xylosemethylph
hydrazon* [3]), Smp. 100 bis 111°; *Xylosebenzylphenylhydrazon* [4]),
95 bis 100°. *O.*

E. Votoček und R. Vondraček. Über die gegenseitige Ver
gung der Hydrazinreste in Hydrazonen und Osazonen [5]). — Be
Einw. von aromatischen Hydrazinen auf Aldo- und Ketohydrazone b
sich *gemischte Osazone* [6]). Aus 1 Mol. Glucosephenylhydrazon und 2
Methylphenylhydrazinacetat wurden aber *2 isomere* Osazone erh
nämlich *α-Phenyl-β-methylphenylglucosazon* $C_4H_9O_4 . C(N_2CH_3$,
$. CH : N_2HC_6H_5$, Smp. 192°, und *α-Methylphenyl-β-phenylgluco*
$C_4H_9O_4 . C(N_2HC_6H_5) . CH : N_2(CH_3, C_6H_5)$, Smp. 205°. Ausschlie
letzteres entsteht bei der Einw. von 2 Moll. Phenylhydrazinacetat
1 Mol. Glucosemethylphenylhydrazon, während bei der Einw. von 2
Methylphenylhydrazinacetat auf 1 Mol. Fructosephenylhydrazon w
die beiden isomeren Osazone entstehen. Die Hydrazine können
also in Hydrazonen gegenseitig verdrängen. Dabei kommt die Ma
wirkung zur Geltung; Benzalmethylphenylhydrazon geht beim
wärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin in Be
phenylhydrazon über und umgekehrt dieses in jenes beim Erwä
mit viel essigsaurem Methylphenylhydrazin. Ähnliche Verdrängu
wurden an den Hydrazonen der Glucose, Galactose, Arabinose, s
an den Osazonen der Glucose und des Glyoxals bei der Behand
mit Hydrazinen, meist Methylphenylhydrazin, beobachtet. In man
Fällen geht die Verdrängung schon bei Abwesenheit von Essigs
vor sich. Wahrscheinlich bewirkt schon das Wasser und noch
die Essigsäure eine partielle Spaltung des ursprünglichen Hydra
Wird nun ein anderes Hydrazin zugefügt, so bildet sich ein n
Hydrazon, im Falle dieses weniger l. ist als das ursprüngliche. *O*

Emil Votoček und R. Vondraček. Über die Trennung bzw.
lierung reduzierender Zuckerarten mittels aromatischer Hydrazi
— Die in vorstehendem Ref. beschriebenen Rkk. lassen sich bei
Diagnose der reduzierenden Zuckerarten verwerten. Durch Vorpr
ermittelt man die Reihen der Zucker (ob Pentosen, Hexosen usw.),
Fehlingscher Lsg. den ungefähren Gehalt und bringt diesen mi
auf 5 Proz. Dann setzt man die äquivalente Menge eines passe
Hydrazins oder seines Acetates hinzu. Das eventuell abgeschie
Hydrazon wird abfiltriert und zum Filtrat direkt ein weiteres ar
tisches Hydrazin gefügt, um die folgende Zuckerart als Hydrazon
Osazon zu fällen. Die Brauchbarkeit der Methode zeigen die Vff

[1]) Ber. 37, 4399—4402. — [2]) Neuberg, Ber. 35, 965. — [3]) Mü
und Tollens, Ber. 37, 311; dieser JB., S. 1127. — [4]) Ruff u. Ollend
Ber. 32, 3235; JB. f. 1899, S. 1228. — [5]) Ber. 37, 3848—3854. — [6]) Vgl.
die Mitteilungen von Ofner in diesem JB. — [7]) Ber. 37, 3854—3858.

st an künstlichen Gemischen. Dann wurden aus den Hydrolysierungs-
l. der sog. *Arabinsäure* der Zuckerrüben Arabinose und wenig
ctose isoliert, aus hydrolysiertem *arabischem Gummi* Arabinose,
ctose und Glucose, aus hydrolysierten *Kaffeebohnen* Mannose, Ara-
e und Galactose. *O. H.*

H. Kiliani und F. Koehler. Über die Einwirkung von Kalk-
at auf l-Arabinose [1]). — Zunächst wird eine verbesserte Dar-
ngsmethode [2]) der *Arabinose* aus *Kirschgummi* mitgeteilt, wonach
roz. Ausbeute erzielt werden. Bei der Zers. mit $Ca(OH)_2$ in der
wurden *Ca-Salze* erhalten, welche annähernd den Formeln
$_5H_9O_5)_2$ und $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ entsprechen. Hieraus folgt, daß ein
der Pentose in Saccharinsäuren $C_5H_{10}O_5$ verwandelt, ein anderer
aber zertrümmert und die Bruchstücke zum synthetischen Aufbau
Moll. mit 6 und wahrscheinlich noch mehr C verwendet werden.
O. H.

A. Müther und B. Tollens. Über einige Hydrazone und ihre
elzpunkte [3]). — Folgende Smpp. wurden beobachtet: *Xylose-
ylphenylhydrazon* [4]) $C_5H_{10}O_4:N_2(CH_3)C_6H_5$, Smp. 108 bis 110°;
abinosemethylphenylhydrazon [5]) $C_5H_{10}O_4:N_2(CH_3)C_6H_5$, Smp. 164°;
abinosediphenylhydrazon [6]) $C_5H_{10}O_4:N_2(C_6H_5)_2$, Smp. 204 bis 205°.
Prüfung des Maquenneschen Klotzes [7]) wurden die Smpp. von
erschiedenen Präparaten sowohl im Schmelzpunktsröhrchen als im
llklotz bestimmt. Die Differenzen waren im allgemeinen nicht
; doch ist das Arbeiten mit dem *Bloc Maquenne* viel weniger an-
m und förderlich als mit dem H_2SO_4-Fläschchen. *O. H.*

A. Müther und B. Tollens. Über die Produkte der Hydrolyse
Seetang (Fucus), Laminaria und Carragheen-Moos [8]). — In den
sarten wurden aufgefunden *Mannit* und nach der Hydrolyse *Fucose*,
Arabinose und *d-Galactose*. — Laminaria digitata hat einen weiß-
Anflug, der, ebenso wie die Pflanze selbst, *Mannit* enthält [9]); nach
Hydrolyse wurden *Fucose* und mit Phenylhydrazin *Phenylglucosazon*
gewiesen. — Im Carragheenmoos sind *Glucosegruppen* neben
ctan und wenig *Pentosan* enthalten. Bei der Hydrolyse entstand
r Hydroxylmethylfurfurol [10]), woraus auf die Anwesenheit von
tosegruppen geschlossen wird. *O. H.*

A. Müther und B. Tollens. Über die Fucose und die Fucon-
und die Vergleichung der Eigenschaften derselben mit den
Votoček für die Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen [11]). —
ende Verbb. wurden neu dargestellt: *Fucosediphenylhydrazon*
$_2O_4:N_2(C_6H_5)_2$, Smp. 198°; *Fucosemethylphenylhydrazon* $C_6H_{12}O_4$
$CH_3)C_6H_5$, Smp. 177°; *Fucosebenzylphenylhydrazon* $C_6H_{12}O_4$
$C_7H_7)C_6H_5$, Smp. 172 bis 173°. Abgesehen von einem noch nicht
aufgeklärten Unterschied in den Smpp. der Phenylosazone stimmt

---

[1]) Ber. 37, 1210—1215. — [2]) Vgl. Hauers u. Tollens, Ber. 36, 3306;
. 1903, S. 1011. — [3]) Ber. 37, 311—315. — [4]) Vgl. Neuberg, Zeitschr.
Rübenzuckerind. 1902, S. 237—247. — [5]) van Ekenstein u. de Bruyn,
1896, S. 170. — [6]) Vgl. Neuberg, Ber. 33, 2254; 37, 4618. — [7]) Bull.
him. [2] 48, 771; Chem. Centr. 59, 63. — [8]) Ber. 37, 298—305. — [9]) Vgl.
house, Ann. Chem. 51, 349. — [10]) Düll, JB. f. 1895, S. 1342; Kier-
er, daselbst, S. 2220. — [11]) Ber. 37, 306—311.

die *Fucose* in allen Eigenschaften mit der *Rhodeose* überein; nur letztere entgegengesetzte Drehungsrichtung. Die Ansicht von Votoč daß beide Verbb. optische Antipoden sind, wird also bestätigt. gleiche Übereinstimmung in den Eigenschaften bei entgegengese Drehungsrichtung wurde auch für die *Fuconsäure* und *Rhodeons* bzw. ihre Lactone und Salze festgestellt. Neu dargestellt wurden *fuconsauren Salze* $Sr(C_6H_{11}O_6)_2$ und $Ca(C_6H_{11}O_6)_2 + 5 H_2O$, sowie *Fuconsäurephenylhydrazid* $C_6H_{11}O_5 . N_2H_2C_6H_5$, Smp. 203 bis

O.

Emil Votoček. Über die Antipodenisomerie der Rhodeose Fucose[2]). — Für Fucosephenylosazon fand Vf. den nämlichen 177,5° wie für das Rhodeosazon, so daß an dem Enantiomorphi der beiden Zuckerarten nicht mehr zu zweifeln ist. Ferner wurde gestellt, daß gleiche Mengen Fucose und Rhodeose sich zu einem *mischen* Zucker verbinden. *Fucose* Smp. 145°, *Rhodeose* Smp. *r-Zucker* Smp. 161°. 3 ccm gesättigte Lsg. in 96%igem A. enth bei 22° 0,047 g Fucose oder Rhodeose, aber nur 0,0088 g r-Zu Das *Osazon* des letzteren schmilzt erst bei 187°. Da beide Zucker Naturprodd. sind, so kann die verbreitete Ansicht, die Natur bringe die eine der enantiomorphen Formen hervor, jedenfalls nicht allge gelten. *O.*

Emil Votoček. Über die Isorhodeose, die zweite Methylpe aus Convolvulin[3]). — In Fortsetzung früherer Untersuchungen[4]) Vf. den Nachweis, daß die *Isorhodeose* eine *Methylpentose* ist. Die dem Lacton der Isorhodeonsäure durch Reduktion mit Na-Amal gewonnene sirupöse Isorhodeose wird über H_2SO_4 allmählich fest gibt dann bei der Dest. mit HCl so viel Methylfurfurol, als einem G von 90 Proz. Methylpentose entspricht. $[\alpha]_D = +20,3°$. Die des Phenylosazons stimmt mit der einer Methylpentoseverb. übe Das *p-Bromphenylosazon* bildet gelbe Kristalle, Smp. 183 bis 184°. aus Convolvulin dargestellte rohe Zuckersirup enthält auf 1 Mol. Gl 1 Mol. Rhodeose und 2 Moll. Isorhodeose. *O.*

E. Votoček und R. Vondraček. Über die sogenannte S monose[5]). — Bei der Hydrolyse von Scammonin (aus den Knollen Convolvulus scammonia) entsteht ein Zuckersirup, worin *Rhodeose* *Glucose* nachgewiesen wurden; außerdem ist noch eine zweite Me pentose, wahrscheinlich *Isorhodeose*, vorhanden. Der von Requi gebrauchte Name *Scammonose* ist zu streichen. *O.*

Henry J. Horstman Fenton. Eine Reaktion auf Ketohexos — Durch Oxydation von Lävulose, Rohrzucker, Inulin oder Sorbo Ggw. von Eisenoxydulsalz bei 90 bis 100° und Erhitzen der ent denen Lsg. mit *Phenylhydrazin-p-sulfosäure* wird eine Verb. erha welche Seide sehr dauerhaft braunrot färbt. Diese Rk. scheint chara ristisch zu sein für *Ketohexosen* oder solche Verbb., welche jene bei

[1]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böhmens **24**, 248—257; **25**, 297—305; **27**, 1 (1900 bis 1902). — [2]) Ber. **37**, 3859—3862. — [3]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böh **28**, 209—212; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 581. — [4]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böh **24**, 248—257; **25**, 297—305; **27**, 15—27. — [5]) Ber. **37**, 4615—4616 [6]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 148 und 213. — [7]) Chem. News **90**, 182.

lrolyse entstehen lassen. Dextrose, Milchzucker, Maltose und Stärke en die Rk. nur schwach oder gar nicht. *O. H.*

Rudolf Ofner. Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen[1]). 1. *Die Seliwanowsche Reaktion*[2]). Während diese Rk. nach einigen oren nur mit Ketosen eintreten soll, wird sie nach anderen auch Aldosen hervorgebracht. Die verschiedenen Befunde haben ihren nd in der Anwendung verschieden konz. HCl. Zur Prüfung auf *ctose* neben Traubenzucker und anderen Aldosen muß die Rk. dahin eändert werden, daß man eine kleine Menge Zucker mit wenig orcin in 3 bis 4 ccm nicht mehr als 12%iger HCl löst und nicht ger als 20 Sek. kocht. Bei Ggw. von Lävulose tritt sofort eine rote Färbung und starke Trübung ein. Zur Untersuchung einer kerlsg. oder von Harn fügt man zur Probe so viel konz. HCl, daß Fl. 12 Proz. HCl enthält, und erhitzt während der angegebenen Dauer. stärkerer HCl geben auch Aldosen, wie Glucose, Mannose und st Maltose, die rote Färbung und den charakteristischen Niederag, allerdings mit verschiedener Färbung, während die alkoh. Lsg. Niederschlages in allen diesen Fällen von derselben Färbung ist. — *Anwendung von Benzylphenylhydrazin.* Der Ansicht von Neu-g[3]), daß sekundäre as. Hydrazine nur mit Ketozuckern gefärbte zone, mit Aldosen und Aminozuckern aber farblose Hydrazone bilden, Vf. die Beobachtung entgegen, daß reiner *Traubenzucker* bei 2 bis ochen-langem Zusammenstehen mit käuflichem Benzylphenylhdrazin gelbes, nadeliges Osazon vom Smp. 188 bis 190° abscheidet, das mit *Benzylphenylfructosazon*[4]) Neubergs übereinstimmt. Wahrscheinentsteht das wl. Osazon aus dem zuerst gebildeten Hydrazon. In Tat konnte Vf. das Glucosebenzylphenylhydrazon in das Osazon rführen, indem er es in wäss. alkoh. Lsg. mit Benzylphenylhydrazin Essigsäure erhitzte und die Mischung einige Tage stehen ließ. nn man das Benzylphenylhydrazon mit viel salzsaurem Phenylhydr- und Natriumacetat längere Zeit erwärmt, so entsteht kein gechtes Osazon, sondern Phenylglucosazon vom Smp. 205°. *O. H.*

Rudolf Ofner. Über die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin Zucker[5]). — Vf. teilt mit, daß käufliches *Benzylphenylhydrazin* s mit *Benzalbenzylphenylhydrazon* und mit *Phenylhydrazin* vereinigt ist. Mit völlig reinem Benzylphenylhydrazin geben weder cose noch Fructose ein Osazon. Die zuerst von Neuberg[6]) aus ctose, dann von dem Vf.[7]) aus Glucose erhaltene Verb. ist nicht zylphenylosazon, sondern ein gemischtes primär-sekundäres *Phenylzylphenylosazon* $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)[N_2(C_7H_7)(C_6H_5)]$, Smp. 190°. nämliche Osazon entsteht auch bei der Einw. von reinem Benzylnylhydrazin auf Phenylglucosazon, sowie von käuflichem Benzylnylhydrazin auf das Benzylphenylhydrazon der Glucose. *O. H.*

---

[1]) Monatsh. Chem. **25**, 611—620; Wien. Akad. Ber. **113**, 253—262. — hl, JB. f. 1885, S. 1977; Loew, JB. f. 1886, S. 1620; Seliwanow, Ber. 181; JB. f. 1891, S. 2532; Conrady, JB. f. 1894, S. 2652; Lobry de uyn und van Ekenstein, JB. f. 1897, S. 1467; Neuberg, Zeitschr. siol. Chem. **31**, 564; **36**, 228; Rosin, JB. f. 1903, S. 994. — [3]) Ber. **35**, — [4]) Vgl. folgendes Referat. — [5]) Ber. **37**, 2623—2625. — [6]) Ber. **35**, — [7]) Siehe vorstehendes Referat.

Rudolf Ofner. Über die Einwirkung von Methylphenylhydra auf Zucker[1]). — Das zuerst von E. Fischer[2]) aus Glucoson, dann Neuberg[3]) aus Fructose dargestellte *Methylphenylglucosazon* C_6H_1 $[N_2(CH_3)(C_6H_5)]_2$, Smp. 153°, erhielt Vf. durch direkte Einw. Methylphenylhydrazin und Essigsäure auf Glucose. Dadurch wird bisherige Ansicht widerlegt, daß nur Ketosen und Osone mit sekundä as. Hydrazinen Osazone zu bilden vermögen. Das nämliche Glucosa entsteht auch aus Glucosemethylphenylhydrazon mit Methylphenylhy azin in essigsaurer Lsg. Älteres, teilweise zers. Methylphenylhydra enthält Phenylhydrazin und liefert neben dem erwähnten Glucosa noch das primär-sekundäre *Phenylmethylphenglglucosazon* C_6H_1 $(N_2HC_6H_5)(N_2CH_3, C_6H_5)$, Smp. 192 bis 195°. Es entsteht auch Glucosephenylhydrazon und Methylphenylhydrazin; bei der umgekehr Einw. von Phenylhydrazin auf Glucosemethylphenylhydrazon wird a der sekundäre Hydrazinrest verdrängt und Phenylglucosazon gebil — Das aus Glucosephenylhydrazon und Benzylphenylhydrazin e stehende gemischte Osazon ist identisch mit dem aus Glucoseben phenylhydrazon und Phenylhydrazin enthaltendem Benzylphenylhydra früher[4]) dargestellten Osazon. *O. H*

Rudolf Ofner. Einwirkung von sekundären asymmetrisc Hydrazinen auf Zucker. I. Abhandlung[5]). — Über den Inhalt di ausführlicheren Veröffentlichung ist in den beiden voranstehenden R raten nach kürzeren Mitteilungen berichtet worden. *O. H*

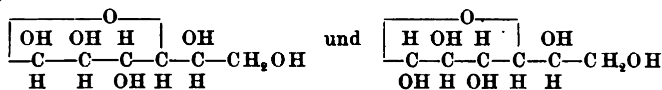
Carl Neuberg. Die Methylphenylhydrazinreaktion der Fructos — Gegenüber den Angaben Ofners[7]) hält Vf. daran fest, daß man as-Methylphenylhydrazin *Fructose* von *Glucose* unterscheiden kö Unter den üblichen Bedingungen der Osazonbildung gibt nur die Fr tose ein Methylphenylosazon, während Glucose lösliches Methylphen hydrazon liefert. Die von Ofner bei mehrtägiger Einw. von Met phenylhydrazin auf Glucose beobachtete Osazonbildung beruhe vermut auf einer vorausgehenden Umwandlung der Glucose in Fructose. *O*

Em. Senft. Über den mikrochemischen Zuckernachweis du essigsaures Phenylhydrazin[8]). — Als Reagenzien dienen 2 Lsgg., n lich 1 Tl. chlorwasserstoffsaures Phenylhydrazin und 1 Tl. Natriu acetat in je 10 Tln. W. Die Lsgg. werden auf dem Objektträger der Präpariernadel gemischt, der Pflanzenschnitt hineingelegt und dem Deckgläschen bedeckt. Man stellt zwei solcher Proben her, bewa die eine bei Zimmertemperatur auf und betrachtet sie nach 1, 2 5 Tagen; die andere wird auf dem Wasserbade erwärmt und n 5, 10, 15, 30 Minuten bzw. auch noch später kalt untersucht. Gluc und Fructose erzeugen in der Kälte langsam, in der Wärme rasch ge Sphärokristalle und Nadelbüschel von Phenylglucosazon. Rohrzuc wird nur durch das erwärmte Reagens gespalten, gibt die Rk. also in der Wärme. *O. H*

---

1) Ber. 37, 3362—3363. — 2) Ber. 22, 91; JB. f. 1889, S. 2032. 3) Ber. 35, 959, 2626. — 4) Siehe vorstehendes Referat. — 5) Monatsh. Ch 25, 1153—1163; Wien. Akad. Ber. 113, 771—781. — 6) Ber. 37, 4616—4 — 7) Siehe die voranstehenden Referate. — 8) Monatsh. Chem. 25, 397—

Robert Behrend und Paul Roth. Über die Birotation der cose[1]). — Vff. fanden, daß wasserfreie *Glucose* auch in Pyridinlsg. tation zeigt. Unmittelbar nach der Auflösung bei 0° ist $[\alpha]_D$ 138,88°, nach 24 Stunden konstant 71°. Dadurch werden die lrattheorien der Multirotation widerlegt und wird wahrscheinlich acht, daß die Erscheinung auf der Existenz der zwei stereoisomeren xyde:



ht[2]). Den beiden *Glucosen* entsprechen zwei *Pentacetate*[3]) von nämlichen sterischen Verschiedenheit. Das α-Pentacetat schm. bei bis 111°, das β-Pentacetat bei 130 bis 131°. Digeriert man wasser- e Glucose bei 0° mit Pyridin und Essigsäureanhydrid, oder acetyliert die bei 0° frisch bereitete Pyridinlsg. der Glucose, so erhält man Prod. vom Smp. 103 bis 107°, woraus durch Umkristallisieren aus m Mittel 49 Proz. der theoretischen Menge reines α-Pentacetat ge- nen werden. Dagegen liefert eine Lsg. von Glucose in Pyridin mit stant gewordenem niedrigem Drehungsvermögen bei gleicher Be- dlung ein Prod., woraus im Mittel 18 Proz. reines β-Pentacetat iso- t werden konnten. Man kann hieraus schließen, daß das α-Acetat elbe Konfiguration besitzt wie die hochdrehende α-Glucose, daß die . von konstanter niedriger Drehung aber ein Gleichgewichtsgemisch α- und β-Glucose enthält. Die α-Glucose der Vff. entspricht der chbenannten von Tanret[4]), ihre β-Glucose Tanrets γ-Glucose, rend seine β-Glucose vermutlich ein Gemisch von α- und β-Glucose Vff. ist. Versuche, die beiden Pentacetate durch Nitrierung zu nen, waren zwar erfolglos, doch zeigte sich, daß ein Zusatz von $)_5$ zur HNO_3 besonders wirksam ist. Wie bei den Versuchen von enigs u. Ed. Knorr[5]) ging nur das β- und nicht das α-Pentacetat Acetonitroglucose über. *O. H.*

Ina A. Milroy. Über den Einfluß inaktiver Substanzen auf die ische Drehung der Glucose[6]). — Die Glucoselsgg. wurden immer 24 Stunden nach ihrer Herstellung, nachdem also die konstante ldrehung eingetreten war, mit den zu prüfenden Stoffen versetzt. Eine *Zunahme der Rotation* bewirken: H_3PO_4, H_3AsO_4, H_3BO_3, dann h Trey[7]) und Rimbach[8]) NaCl, Na_2SO_4, KNO_3, $BaCl_2$, $CaCl_2$, Cl_2, $AlCl_3$, sowie nach den Versuchen des Vf. Aluminiumacetat, $(SO_4)_3$, Bleiacetat[9]), Na_2WO_4, Ammoniummolybdat. Wie die neu- len *organischen* Fll. hemmend auf den Rotationsrückgang der frisch östen Glucose einwirken, so erhöhen sie die Drehung, wenn sie einer

[1]) Ann. Chem. **331**, 359—382. — [2]) Vgl. Trey, JB. f. 1895, S. 270; 897, S. 361; Zeitschr. physik. Chem. **46**, 718; Lowry, Chem. Soc. J. **83**, 4; JB. f. 1903, S. 986; Armstrong, Chem. Soc. J. **83**, 1305; JB. f. 1903, 85. — [3]) Das von Tanret, JB. f. 1895, S. 1303 beschriebene dritte Pent- tat vom Smp. 86° ist nach den Vff. ein Gemenge von α- und β-Verb. . auch E. Fischer und Armstrong, Ber. **34**, 2885. — [4]) JB. f. 1895, 1300. — [5]) Ber. **34**, 974. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **50**, 443—464. — JB. f. 1897, S. 361. — [8]) JB. f. 1892, S. 487. — [9]) Vgl. Macquaire und isberg, JB. f. 1888, S. 2580.

24 Stunden alten Lsg. zugesetzt werden; die Erhöhung geht so lang vor sich, daß man sie messend verfolgen kann. Solche Messungen wu ausgeführt mit Methyl-, Äthyl- und den beiden Propylalkoholen, c mit Aceton [1]), Aldehyd und Glycerin. II. Eine *Verminderung der R tion* bewirken Basen und hydrolytisch gespaltene Salze. Unters wurden KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, dann Äthylamin, Diäthylamin, methylamin, Pyridin; ferner Borax, $HgCl_2$, Anilinchlorhydrat, Dimet anilinchlorhydrat. Allerdings wirken starke Basen in ganz and Weise als andere Verbb., indem sie nach Lobry de Bruyn [2]) v gehende Konfigurations- und Konstitutionsänderungen veranlas Endlich bringen auch Phenol und Pyrogallol eine merkliche Drehu verminderung hervor. III. *Ohne Einwirkung* sind $MgSO_4$, Ammoni alaun, Thornitrat, Uranylnitrat, $Cu(NO_3)_2$, $FeCl_3$. Ein zum Scl beigefügter, von Marckwald herrührender Erklärungsversuch, der der Annahme ausgeht, daß die konstant drehende wäss. Lsg. aldel und lactonartige Form im Gleichgewicht enthalte, ist durch die Un suchung von Lowry [3]) u. a. überholt. *O. I*

Thomas Martin Lowry. Studien zur dynamischen Isom III. Löslichkeit als Mittel zur Bestimmung der Gleichgewichtsverh nisse dynamischer Isomeren. Gleichgewicht in Lösungen von Glu und Galactose [4]). — Die Methode, welche vor einiger Zeit zur Un suchung des β-Bromnitrocamphers diente [5]), wurde nun auch angewa um zu bestimmen, wieviel *α-Glucose*, bzw. *α-Galactose* in den Mischun dynamischer Isomeren enthalten ist, welche bei der Auflösung di Zucker in A. oder W. entstehen. Die Löslichkeit von α-Glucose wasserfreiem Methylalkohol wächst im Laufe einer Woche allmäh im Verhältnis von 0,53 : 1, die von α-Galactose im Verhältnis 0,50 Die Zunahme der Löslichkeit hat ihren Grund in der Bildung stereoisomeren β-Glucose (Tanrets γ-Glucose) oder β-Galactose. W das Gleichgewicht erreicht ist, so ist die Menge der Zucker in der annähernd doppelt so groß, als wenn die α-Form allein zugegen die beiden Isomeren müssen also in ungefähr gleicher Menge vorhan und von ziemlich gleicher Beständigkeit sein. Dieses Resultat we von demjenigen ab, das Jungius [6]) mit den Methylglucosiden erh für die das Verhältnis $\alpha : \beta = 3 : 1$ statt 1 : 1 gefunden wurde. — einer Mischung von der annähernden Zus. $C_2H_5OH + H_2O$ wuchs Löslichkeit der α-Galactose im Verhältnis von 0,39 : 1 und in e Mischung von der Zus. $C_3H_7OH + 2H_2O$ von 0,35 : 1. Die Zunal des Verhältnisses in den wäss.-alkoh. Lsgg. kann dem Umstande geschrieben werden, daß in der Lsg. neben den stereoisomeren α- β-Galactosen auch eine erhebliche Menge der hydratisierten Aldel form des Zuckers zugegen ist, welche wahrscheinlich das Zwischenp der isomeren Umwandlung bildet [7]). Dieser Schluß ist in Übereinst mung mit der Tatsache, daß die Löslichkeitsänderung größer ist al der wasserfreien methylalkoh. Lsg. — Über die Auflösung von α-Glu

[1]) Vgl. Přibram, JB. f. 1888, S. 447; Trey, a. a. O. — [2]) JB. f. 1 S. 1307 ff. — [3]) JB. f. 1903, S. 986; vgl. auch Behrend und Roth, so Purdie und Irvine in diesem JB. — [4]) Chem. News 89, 246—247; ausf licher Chem. Soc. J. 85, 1551—1570. — [5]) JB. f. 1903, S. 1505. — [6]) A van Wetensch. te Amsterdam 1903, 6, 99. — [7]) Vgl. JB. f. 1903, S. 986.

Mischungen von der annähernden Zus. $2\,C_2H_5OH + H_2O$ und $_5OH + H_2O$ wurden ähnliche Versuche ausgeführt; aber jedesmal g der allmählichen Zunahme der Löslichkeit eine mehr oder weniger zliche Abnahme derselben voraus, welche auf der Umwandlung der en α-Glucose in ein weniger l. Hydrat beruhte. *O. H.*

Edward Frankland Armstrong und Paul Seidelin Arup. stereoisomeren Glucosen und die Hydrolyse von Glucosidacetaten [1]). Auf Grund nicht sehr genauer Versuche schloß Kremann [2]), daß Verseifungsgeschwindigkeiten von α- und *β-Glucosepentacetat* gleich ß seien. Vff. kommen durch sehr gut übereinstimmende Analysen lem nämlichen Resultate. *Galactosepentacetat* wird erheblich schneller eift als die beiden Glucoseester. In beiden Fällen ist der Wert des chwindigkeitskoëffizienten *K* nicht konstant, sondern nimmt mit schreitender Rk. ab, woraus hervorgeht, daß die verschiedenen tylgruppen nicht gleich schnell abgetrennt werden. Die *Tetra-ate* folgender 4 Glucoside: α- und *β-Methylglucosid*, α- und *β-Methyl-ctosid* verhalten sich bei stufenweiser Verseifung ganz gleich. *K* ist ziemlich konstant, bis ungefähr 3/4 der Ester zersetzt sind; das e Viertel wird weit langsamer zerlegt; wahrscheinlich sind die un-ständig acetylierten Verbb. beständiger als die vollständig acety-en. Endlich nimmt auch bei der Verseifung des *Saccharoseoctoacetates* Wert von *K* mit fortschreitender Rk. ab. *O. H.*

Thomas Purdie und James Colquhoun Irvine. Die stereoiso-en Tetramethylmethylglucoside und die Tetramethylglucose [3]). — aus Tetramethylglucose mit Methyljodid und Ag_2O entstehende *amethylglucose* [4]) vom Smp. 42 bis 43° hat sich als *Tetramethyl-β-ylglucosid* erwiesen. Es kann aus Tetramethylglucose auch durch ärmung mit verd. methylalkoh. HCl-Lsg. dargestellt werden. Nach en Methoden entsteht gleichzeitig das isomere Tetramethyl-α-methyl-osid. Das Tetramethyl-β-methylglucosid ist sll. in den gebräuch-en Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{20}$ — 11,6° in 5%iger alkoh. Lsg. Durch ulsin sowie durch verd. HCl wird das β-Glucosid leicht gespalten gibt dabei die nämliche Tetramethylglucose, welche bei der Hydro- des α-Glucosids entsteht. Die Spaltungsgeschwindigkeit des Glucosids ist erheblich größer als die des α-Glucosids. — Das *amethyl-α-methylglucosid*, das in reinerem Zustande als früher er-en wurde, hat $Sdp._{18}$ 148 bis 150°, $D._4^{20}$ 1,1082, $[\alpha]_D^{20}$ 154,4° ohne ungsmittel, 147,4° in W. und 153,9° in A., Brechungsindex μ_D^{20} 1,4464. *Tetramethylglucose* besitzt in deutlicherer Weise, als dies früher rgenommen werden konnte, die der Glucose und anderen lacton-gen Zuckern gemeinsame Eigenschaft der Multirotation. Die durch rmaliges Umkristallisieren aus P. Ä. unter Zusatz von etwas Ä. zu ltende *α-Form* schm. bei 88 bis 89° und hat in wäss. Lsg. $[\alpha]_D^{20}$ 100,8°; 1 24 Stunden ist $[\alpha]_D^{20}$ auf den konstanten Wert 83,3° gefallen. Er-t man die α-Form einige Zeit über ihren Smp. und läßt dann rasch lten, so erhält man ein Gemisch, worin die *β-Form* vorherrscht und

---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1043—1049. — [2]) Monatsh. Chem. 23, 479 (1902).
[3]) Chem. Soc. J. 85, 1049—1070. — [4]) JB. f. 1903, S. 987.

dessen Anfangsdrehung 73,1° beträgt. Sowohl die Anfangsdrehu der beiden Modifikationen, wie auch die Enddrehung der Gleichgew mischung sind in A., Bzl., Toluol, CCl_4 ungefähr die gleichen wie i was mit der sonst beobachteten Regel, wonach das Lösungsmitte den Gleichgewichtszustand dynamischer Isomeren einen erheblichen fluß ausübt, in Widerspruch steht. Bei Temperaturen, welche dem Smp. der Tetramethylglucose liegen, ist die α-Form die beständ so daß die β-Form sich beim Aufbewahren langsam, bei 50 bi schneller partiell in die α-Form umwandelt. Das Reduktionsverm der Tetramethylglucose gegen Fehlingsche Lsg. beträgt nur 18,6 von demjenigen der Glucose. *O.*

C. L. Jungius. Die gegenseitige Umwandlung der beiden s isomeren Pentacetate der d-Glucose[1]). — Die beiden *Glucosepenta* leiten sich wahrscheinlich von der sogenannten Oxydform der Gl ab; ihre Stereoisomerie beruht wie diejenige der beiden Methylglu auf demjenigen asymmetrischen C-Atom, das durch die innere Anhy bildung in der Glucoseformel neu hinzutritt. Die mittels Essigs anhydrid und Na-Acetat hergestellte β-Form (Smp. 134°) läßt s die α-Form (Smp. 112°) umwandeln: 1. durch Sieden ihrer L Essigsäureanhydrid bei Ggw. von wenig $ZnCl_2$; 2. durch Schmelze trockenem $ZnCl_2$; 3. durch Behandlung mit SO_3-haltigem Chlf. Umwandlung erfolgt nur bis zu einem Gleichgewichtszustande; p metrisch konnte festgestellt werden, daß dieser von beiden Seite bei 35° in einer 5%igen Lsg. in Essigsäureanhydrid bei 88 α-Form und 12 Proz. β-Form erreicht wird. Die Umwandl geschwindigkeit gehorcht der Formel für monomol. Rkk. Die Kon (die die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der beiden inv Rkk. darstellt) scheint der Konz. des katalysierenden $ZnCl_2$ propor zu sein und wird zwischen 35° und 45° auf das dreifache gest Ein von Tanret gefundenes drittes Glucosepentacetat ist nur ei misch der beiden anderen Formen, wie einwandsfrei bewiesen wir

L. Beulaygue. Das Natriummonosulfid als Indicator bei de stimmung der Glucose durch Fehlingsche Flüssigkeit[2]). — In d mit 2 Vol. W. verd. Fehlingsche Lsg. läßt man die Zuckerlsg. aus Bürette nach und nach einlaufen. Von Zeit zu Zeit bringt man Tropfen der Fl. auf eine doppelte Lage Filtrierpapier und betup benetzte Stelle des unteren Papiers auf der Rückseite mit frisch teter Schwefelnatriumlsg. (1 : 10). Sobald die Tüpfelprobe kei durchfallenden Licht erkennbare braune Färbung mehr ergibt, i Rk. beendigt. Die Einstellung der Fehlingschen Lsg. muß unte wendung des nämlichen Indicators erfolgen. — Die zu gleichem öfter benutzte angesäuerte Lsg. von Ferrocyankalium färbt Fi papier auch nach beendigter Rk. häufig noch mehr oder weniger rosa. *O.*

Pio Berti. Bromkalium als Indicator bei der Bestimmun reduzierenden Zuckers mit Fehlingscher Lösung[3]). — 2 überein

---

[1]) Verhandl. d. Koninkl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam S. 779—783. — [2]) Compt. rend. **138**, 51—53. — [3]) Bull. de l'Assoc. de et Dist. **21**, 1234—1236; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1433.

Porzellanplatte liegende Stückchen Filtrierpapier werden
ɔfen der gekochten Fl. durchtränkt; dann wird das Papier
die feuchte Stelle der Porzellanplatte ein Körnchen K Br
fen konz. H_2SO_4 gebracht. In Lsg. vorhandenes Cu O
:h eine intensive Violettfärbung von wasserfreiem Kupfer-
hrend Cu O-freie Lsgg. Gelbfärburg von entwickeltem Br
O. H.

ʒi. Indicatorreaktionen bei der quantitativen Bestimmung
ıit Fehlingscher Lösung[1]). — Als besonders empfind-
r empfiehlt Vf. das Reagens von Bach[2]), nämlich *Form-*
NOH, dessen alkalische Lsg. mit Cu-Salzen eine prächtige
gibt. *O. H.*

ıthaler. Eine titrimetrische Zuckerbestimmung[3]). —
ıode beruht darauf, daß die reduzierenden Zucker bei der
alkalischer Cu-Lsg. in Säuren übergehen und einen Teil
en Alkalis neutralisieren. Durch Titrieren der alkalischen
n-Säure vor und nach der Einw. des Zuckers wird die
z" bestimmt. Diese hat sich bei Dextrose und Lävulose
wiesen, nämlich 8 Äq. Säure auf 1 Mol. Zucker. Die
teht aus 17,5 g krist. Kupfervitriol, 75 g Glycerin, 125 g
ı Natrium, 100 g 15%iger Natronlauge und W. bis zu 1 l.
nalyse hat sich das Verfahren wegen des aus Harnstoff
NH_3 bis jetzt nicht anwendbar gezeigt. *O. H.*

Oerum. Zwei neue Methoden zur quantitativen Zucker-
— Die Methoden des Vf. sind hauptsächlich für medi-
ke, wie Harn- und Blutanalyse, bestimmt. I. Das nach
e Cu_2O wird mittels Asbestfilter getrennt, ausgewaschen,
st und der Cu-Gehalt der Lsg. durch Vergleichung mit
triollsg. in Meislings Universalkolorimeter[5]) bestimmt.
chssesche Methode mit HgJ_2 hat Vf. in der Weise ab-
er 20 ccm der Lsg. mit 80 ccm W. kocht und 5 ccm Harn,
ls 1,3 Proz. Zucker enthält, zusetzt. Man kocht einige
ert ab, wäscht das Hg auf dem Filter zuerst mit w.
dann mit w. W. aus. Hierauf löst man das Hg in HNO_3,
mit kaltem W. und titriert sie nach Volhard mit Rhodan-
:er Zusatz von Eisenammoniumalaun als Indicator. Der
hsseschen Lsg. wird mit reiner Traubenzuckerlsg. auf
festgestellt. *O. H.*

ıg. Beiträge zur Untersuchung der Stärkesirupe[6]). —
die von ihm zur Verzuckerung des *Dextrins* angewandte
ode und die zur Untersuchung von *Stärkesirupen* dien-
en, welche sich in kurzem Auszuge nicht wiedergeben
ı werden die Analysenresultate von 7 Stärkesirupen und

---

im. farm. 43, 565—567; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1169—1170.
end. 128, 363; JB. f. 1899, S. 758. — [3]) Zeitschr. anal.
—285. — [4]) Daselbst, S. 356—371. — [5]) Daselbst, S. 137. —
entl. Chem. 10, 1—7 und 277—279; Ref. Chem. Centr. 75,
855. Forts. von Zeitschr. öffentl. Chem. 9, 133; JB. f. 1903,

2 festen Stärkezuckern mitgeteilt. Bei 3 als „schlecht kochend“ b
zeichneten Stärkesirupen versagten die Methoden; die Sirupe wa
mit verd. HCl hergestellt worden, wodurch die Glucose eine sehr erh
liche Verminderung ihres Reduktionsvermögens erfährt, so daß
Analyse viel zu wenig Glucose ergab. *O. H.*

Gunnar Heikel. Über die Birotation der Galactose[1]. —
untersuchte auf Veranlassung Behrends das Verhalten der *Galact*
in Pyridinlsg., ähnlich wie Behrend und Roth[2] das Verhalten
Glucose untersucht hatten. Die bei 0° hergestellte Lsg. der Galact
in wasserfreiem Pyridin zeigte eine Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20} = 170^0$ u
eine konstante Enddrehung von 55,6°. Als feste Galactose bei 0°
Ggw. von Pyridin mit Essigsäureanhydrid acetyliert wurde, entsta
ein unkristallisierbares *α-Pentacetat* $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$ mit $[\alpha]_D = 71,$
Sämtliche Drehungsbestimmungen der Acetylierungsprodd. wurden
Benzollsg. bei annähernd gleichen Konzz. ausgeführt. Wenn die A
tylierung bei Zimmertemperatur bewerkstelligt wurde, entstand
Gemenge der schon bekannten kristallisierenden *β-Pentacetylgalactose*
Smp. 141,5 bis 142°, $[\alpha]_D = 8,1^0$, mit einem nicht kristallisierend
Prod. von $[\alpha]_D = 60,8^0$. In der Siedehitze wurde das nämliche *β*-Ace
neben einem unkristallisierbaren Prod. mit $[\alpha]_D = 28,6^0$ erhalten.
Galactose bei 50 bis 60° in Pyridin gelöst und dann bei 0° acetyli
ward, entstand *β*-Pentacetat und ein unkristallinisches Prod.
$[\alpha]_D = 49,7^0$. Aus den verschiedenen Drehungsvermögen der
kristallisierbaren Rückstände schließt Vf., daß noch ein drittes *γ-Pe*
acetat mit einem Drehungsvermögen von höchstens 32,2° darin e
halten sei. Die Existenz einer dritten Form der Galactose wird dadu
gestützt, daß diese in kochend bereiteter Pyridinlsg. unmittelbar n
dem Erkalten eine geringere Drehung, etwa 31°, zeigt, welche allm
lich in die konstante Enddrehung übergeht. Nach dem Verhalten ge
ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. scheint das *γ*-Pentacetat der Aldeh
form der Galactose zu entsprechen. Die hochdrehende feste *α*-Galact
geht beim Stehen der Lsg. teilweise in *β*- und *γ*-Galactose über bis
einem Gleichgewicht. Bei Siedetemperatur verschiebt sich dieses Glei
gewicht zugunsten der *γ*-Verb. und stellt sich beim Abkühlen wie
her. Bei Versuchen, die verschiedenen Pentacetate mit Methylalko
und HCl in Methylgalactoside überzuführen, wurde stets dasselbe
misch der beiden bekannten Galactoside[4] erhalten. *O. H.*

Robert Behrend. Bemerkung zu der vorhergehenden Abha
lung[5]. — Nachdem Heikel[6] den Nachweis erbracht hat, daß min
stens 3 verschiedene Modifikationen der Galactose anzunehmen si
gewinnt die Existenz einer dritten (Aldehyd-) Form auch der *Gluc*
an Wahrscheinlichkeit. Darüber werden weitere Untersuchungen
Aussicht gestellt. Zur endgültigen Widerlegung der Hydratisierun
theorie für die Erklärung der Birotation löste Vf. wasserfreie Gluc
bei 0° in trockenem Pyridin und bestimmte die Drehung in versch
denen Zeitintervallen. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich eine *K*

---

[1]) Ann. Chem. 338, 71—104. — [2]) Dieser JB., S. 1131. — [3]) Erw
und Königs, JB. f. 1889, S. 2042. — [4]) E. Fischer, JB. f. 1895, S. 1
— [5]) Ann. Chem. 338, 105—107. — [6]) Siehe vorstehendes Referat.

Ordnung berechnen. Handelte es sich um eine Hydra- kleine Mengen Feuchtigkeit, so hätte der Vorgang nach Rkk. gültigen Gleichung zweiter Ordnung verlaufen *O. H.*

lquhoun Irvine und Adam Cameron. Die Alkylie- ose [1]). — Durch Behandlung von α-Methylgalactosid [2]) Lsg. mit CH_3J und Ag_2O [3]) bereiteten die Vff. das *ethylgalactosid* $C_6H_7O(OCH_3)_5$. Farblose Fl., Sdp. 260 geringer Zers., $Sdp._{11}$ 136 bis 137°; $D._4^{20}$ 1,107 27, ll. in chen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{20}$ 105,7° ohne Lösungsmittel, nd 143,4° in W., ohne Mutarotation, wirkt nicht auf sg. und wird von Emulsin nicht gespalten. Beim Er- rd. HCl liefert das Galactosid *Tetramethylgalactose* $_4$; sirupförmige Fl., $Sdp._{13}$ 172°, ll. in W., A., Ä. und Zeigt in wäss., alkoh. und in Benzollsg. Mutarotation; r $[\alpha]_D^{20}$ sind 109,5° in W., 62,6° in A. und 90,0° in Bzl. r einige Zeit auf 130° erhitzt, besitzt der Zucker eine re Anfangsdrehung; durch einen Tropfen NH_3 wird die bald herbeigeführt. Das Reduktionsvermögen für Feh- eträgt etwa 22 Proz. von demjenigen der Glucose. Mit entsteht ein öliges *Phenylhydrazon.* — Wenn die Tetra- mit CH_3J und Ag_2O oder mit CH_3OH und HCl erhitzt t ein Gemenge von Tetramethyl-α-methylgalactosid und methylgalactosid; bei ersterer Methode herrscht die zterer die α-Verb. vor. — Das *Tetramethyl-β-methyl-* $O(OCH_3)_5$ kristallisiert aus P. Ä. in dünnen Nadeln, Smp. n W. und organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D$ + 30,7° in in alkoh. Lsg. Im Gegensatz zur α-Verb. wird es von en; auch unterliegt es viel schneller der Hydrolyse durch as Tetramethyl-α-galactosid. *O. H.*

Polysaccharide.

Ling und Theodore Rendle. Die Zuckerarten des Malzextraktes [4]). — In verschiedenen Proben von konz. ren Herstellungsweise ihnen bekannt war, fanden Vff. ydrazin [5]) viel größere Mengen von *Glucose*, als man nnahm [6]). Die untersuchten 9 Proben enthielten 23 bis *ose*, 12,5 bis 22 Proz. *Glucose* und 6,7 bis 13,5 Proz. as nach Einrechnung von gleichfalls ermitteltem Wasser- t noch bleibende, bis zu 19 Proz. betragende Analysen- Abhandlung keinen Aufschluß. *O. H.*

e Isomaltose [7]). — Die Ergebnisse seiner umfangreichen eit faßt Ost, wie folgt, zusammen: Bei der gemäßigten

c. J. 85, 1071—1081. — [2]) JB. f. 1895, S. 1289. — [3]) JB. f.) Analyst 29, 243—247. — [5]) Vgl. Davis u. Ling, Chem. [6]) Vgl. Korn, JB. f. 1896, S. 2274. — [7]) Zeitschr. angew. 1670.

Hydrolyse der Stärke durch Oxalsäure entsteht neben Dextrose Dextrinen viel *Maltose* als Zwischenprod.; sie wurde von dem reichlicher Menge kristallisiert und rein abgeschieden. Eine „*Is tose* Lintner" tritt dabei ebensowenig auf wie bei der Hydroly Stärke durch Diastase. Die Isomaltose Lintner *existiert nicht* Lintner und Düll[1]), Dierszen[2]), Syniewski[3]) u. a. dafür h die Prodd. von $[\alpha]_D$ 140° und Red. 80 bis 84 Proz. (der Maltose) steht aus Maltose mit beigemengten ll. Dextrinen und Nichtzu stoffen[4]). Ein gutes Unterscheidungsmittel der Maltose von der u gärbaren *Isomaltose* Fischer[5]) ist, abgesehen von der Gärung Drehung der Osazone. Maltosazon dreht stark rechts, bei Verun gung mit Dextrinen stärker als in reinem Zustande, während Is tosazon Fischer, aus gereinigten Sirupen hergestellt, links dreht.

Alfred Wöhlk. Über eine neue Reaktion auf Milchzucke Maltose[6]). — 0,5 bis 0,7 g des Zuckers werden in 10 ccm 10% NH_3 gelöst und die Lsg. in einem nicht mehr kochenden Wasse 15 bis 20 Min. lang im Proberohre erwärmt. *Milchzucker* und *M* erzeugen *krapprote*, andere Kohlenhydrate aber strohgelbe bis b *Färbungen*. Erstere lassen sich mittels dieser Rk. auch in Zu gemengen auffinden; dagegen wirken manche Salze störend, s man meistens den Zucker erst isolieren muß. *O.*

H. Kiliani und P. Loeffler. Über die Zersetzung des zuckers durch Kalkhydrat. Konstitution des Parasaccharins[7]). — teilen mit, daß bei der Zers. von Milchzucker durch $Ca(OH)_2$ Kälte, wofür ein verbessertes Verfahren angegeben wird, neben *saccharin*[8]) und *Metasaccharin*[9]) auch *Parasaccharin*[10]) entsteht. Parasaccharin fing erst nach halbjähriger Aufbewahrung über an, zu kristallisieren. Seine Salze mit Sr, Zn, Cd, Pb kristallisieren dagegen bildet *metasaccharinsaures Strontium*, $Sr(C_6H_{11}O_6)_2$ + einen Kristallbrei. Zwischen den beiden möglichen Formeln der saccharinsäure, I. $CH_2OH.CHOH.CH(CO_2H).CHOH.CH_2OH$ II. $CH_2OH.CH_2.C(OH)(CO_2H).CHOH.CH_2OH$, konnte durch dation mit H_2O_2 entschieden werden[11]). Eine Verb. von der For sollte eine Pentose $C_5H_{10}O_5$, eine solche von der Formel II einen Z $C_5H_{10}O_4$ liefern. Der Versuch entschied für Formel II, indem ein kristallisierende *Parasaccharopentose* $C_5H_{10}O_4 = CH_2OH.CH$ $.CHOH.CH_2OH$ vom Smp. 81,5 bis 82° erhalten wurde. Das *B phenylhydrazon* der Pentose $C_5H_{10}O_3:N_2(C_7H_7)(C_6H_5)$ schm. be bis 114°. *Meta*- und *parasaccharinsaures Chinin* haben den gl Smp. 134 bis 135°; *saccharinsaures Chinin* schm. bei 141 bis 14

---

[1]) JB. f. 1891, S. 2767; f. 1892, S. 2464, 2841; f. 1893, S. 891; f S. 1116; f. 1895, S. 1321, 1323, 1337; f. 1897, S. 1523. — [2]) JB. f. 1903, — [3]) JB. f. 1899, S. 1269. — [4]) Vgl. Ling und Baker, sowie Brow Morris, JB. f. 1895, S. 1322; Ost, daselbst, S. 1333; Prior, JB. f S. 1019; Ling und Baker, JB. f. 1897, S. 1529; Rolfe und Haddock 1903, S. 995; Grüters, dieser JB. bei Stärke. — [5]) JB. f. 1890, S f. 1895, S. 1320; Ost, JB. f. 1896, S. 178, 1018. — [6]) Zeitschr. anal. 43, 670—679. — [7]) Ber. 37, 1196—1203. — [8]) Cuisinier, JB. f. 1882, — [9]) Kiliani, JB. f. 1883, S. 1365. — [10]) Kiliani und Sanda, JB. S. 788. — [11]) Ruff, JB. f. 1898, S. 1314; vgl. auch Kiliani und Na Ber. 35, 3529.

es Chinin bei 191 bis 192°; letzteres ist durch seine
it zum Nachweis des Isosaccharins geeignet. *O. H.*

Bau. Über kristallisierte Melibiose[1]). — Eine vor-
ng über diese Untersuchung wurde schon früher[2]) ver-
r ausführlichen Abhandlung ist noch folgendes zu ent-
durch Säureinversion läßt sich kristallisierte Melibiose
h Vergärung der Melitriose mit obergäriger Bierhefe[3]),
bliebenen, zum Sirup eingedickten und mit A. gereinigten
$(OH)_2$, Zers. der abgepreßten Ba-Verb. mit der genau
Menge verd. H_2SO_4, Eindampfen des Filtrates, Zusatz
Lsg. etwa 70 Proz. A. enthält, und unvollständiges
Im sirupösen Niederschlag, wie in der verschlossen auf-
, bilden sich nach 5 Wochen Kristalle. Die *Melibiose*
H_2O bildet monokline, von Riva gemessene Kristalle,
bis 83°, schm. unvollständig bei 84 bis 85° und wird
wie in konz. Lsg. schon bei 80° merklich zers. 1 g
öst 2,3888 g, 1 g A. von $D.^{15}$ 0,8125 löst 0,0057 g, 1 g
von $D.^{15}$ 0,803 löst 0,14676 g Melibiose. Durch Einw.
$_4$ und Oxalsäure wird die Melibiose gespalten, dagegen
Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure. *Melibiase*, ein
rgärigen Bierhefe, spaltet die Melibiose in zwei Hexosen;
sie nicht an. Konz. Melibioselsg. gibt mit alkoh. KOH
orphe, nicht filtrierbare Niederschläge von der Zus.
v. $NaC_{12}H_{21}O_{11}$. Mit den Erdalkalien entstehen flockige
von der Zus. $RO.C_{12}H_{22}O_{11}$. Die *Octacetylmelibiose*[4]),
er Melibiose dargestellt, bildet mikroskopische Nädelchen
Spieße, sintert bei 168°, schm. bei 170 bis 171°, hat
n Chlf. — Ein Methylphenyl- und ein Diphenylhydrazon,
phtylhydrazon der Melibiose konnten nicht dargestellt
Reduktionsvermögen ist von der Menge und der Koch-
Bei 4 Min. langem Sieden läßt sich aus der Cu-Menge
e wasserfreie Melibiose y berechnen nach der Formel
$+ 0{,}88\,x + 0{,}2834\,x^2$. Vf. gibt schließlich für die
quantitative Bestimmung der Melibiose und ihre Tren-
ren Kohlenhydraten Vorschriften, die sich auf die Ver-
ker mit Oberhefe, bzw. auf eine vergleichende Vergärung
Unterhefe gründen. *O. H.*

quelot. Über die Zusammensetzung zweier Rohzucker
Markte[5]). — Der eine stammte aus dem noch flüssigen
ocos nucifera L., der andere aus dem Safte der Blüten-
almyrapalme *(Borassus flabelliformis L.)*, woraus auch
ereitet wird. Beide Sorten bestanden im wesentlichen
[6]); der Kokoszucker war weniger rein als der Palmyra-
e Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 etwas höhere Resultate

Ver. Rübenzucker-Ind. 1904, S. 481—521; Ref. Chem. Centr.
. — [2]) Chemikerzeit. **26**, 69—70. — [3]) Vgl. Scheibler und
B. f. 1889, S. 2059. — [4]) Dieselben, JB. f. 1890, S. 2147.
Chim. [6] **20**, 193—194. — [6]) Vgl. Payen, Compt. rend.
ot, Ann. chim. phys. [3] **55**, 269; JB. f. 1858, S. 486.

ergab als die mit Invertin[1]), so können in beiden Fällen noch k
Mengen eines nur durch erstere spaltbaren Kohlenhydrates zug
gewesen sein. *O.*

H. Claassen. Untersuchungen und Versuche zur Bestimm
der Siedepunkte reiner und unreiner Zuckerlösungen[2]). — Auf G
zahlreicher Bestimmungen berechnet Vf. eine Tabelle für die S
reiner und unreiner Zuckerlsgg. verschiedener Konz. *O.*

D. Gauthier. Verbindungen der Saccharose mit einigen Me
salzen[3]). — Die Verb. mit NaJ hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, NaJ, 2
analog den vom Vf. untersuchten Verbb.[4]) mit KJ und LiJ, und
die von Gill[5]) angegebene. Ferner wurden folgende *Sulfocya*
verbb. in prismatischen Kristallen erhalten: $C_{12}H_{22}O_{11}$, NH_4CNS, 1,5
$C_{12}H_{22}O_{11}$, KCNS, H_2O; $C_{12}H_{22}O_{11}$, NaCNS, H_2O und $C_{12}H_{22}O_{11}$, Ba(C
2 H_2O. *O.*

L. Lindet. Über die Inversion des Zuckers[6]). — Die Inve
des Zuckers durch kochendes W. allein ohne Zusatz von Säuren
Salzen hängt mit den schwach sauren Eigenschaften der Zucker
zusammen. Wenn die Leitfähigkeit des destillierten W. gleich 1
setzt wird, so ist die der *Saccharose* 1,3, der *Lävulose* 3,7 und
Glucose 5,1. Daraus erklärt sich, daß die Inversionsgeschwindi
durch die Inversionsprodd. beschleunigt wird. $^1/_{3000}$ Invertzucke
höht die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers auf das Dop
und die Handelsraffinaden geben je nach ihrem Gehalt an Glucose
schiedene Werte. Neue Glasgefäße geben an die sd. Fl. so viel A
silikat ab, daß die geringe Acidität des Zuckers gesättigt und
Inversion verzögert oder ganz verhindert wird. Kocht man in
nämlichen Flasche stets neue Zuckerlsgg., so steigt die Menge des In
zuckers von 1 auf 4 und 5 und bleibt dann ziemlich konstant. D
vorheriges Auskochen mit W. oder verd. Säure kann man den statio
Zustand von vornherein erreichen. In Metallgefäßen schwanke
Resultate von 1 bis 20. Wendet man die Metalle in Form von
nern oder Drehspänen in Gleichgewichtsflaschen an, so findet man,
Cu, Pb, Sn, Bi die Inversion erheblich, Al, Sb wenig steigern, wäh
Ni, Cr, As, Au, Pt, Ag, Hg unwirksam sind und Co, Mn, Fe, Zn
Mg sie verzögern. Die Wirkung der Metalle beruht auf der Bildung
Hydroxyden, welche zum Teil als schwache Säuren die Inversion
schleunigen, zum Teil wie $Mg(OH)_2$, sie als Basen verzögern. Dah
in lufthaltiger Zuckerlsg. der Einfluß der Metalle größer als in
freier. Die Metalle beschleunigen die Inversion um so mehr, je ger
die Bildungswärme ihrer Verbb. und je größer die Neigung ders
zur chemischen Zers. ist. Die Wirkung ist ferner um so größe
geringer die elektrolytische Dissoziation der Verbb., je geringe
Wärmemenge, welche sie bei der Ionisierung entwickeln, und je kl
ihre elektrolytische Lösungstension ist. *O.*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1903, S. 997. — [2]) Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind.
S. 1159—1169; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1710—1711. — [3]) Compt. rend.
638—639. — [4]) JB. f. 1903, S. 998. — [5]) JB. f. 1871, S. 794. — [6]) C
end. 138, 508—510; Bull. soc. chim. [3] 31, 474—478.

ohn Caldwell. Hydrolyse des Rohrzuckers durch er-β-sulfosäure[1]). — Da die Enzyme jedenfalls asym-tur sind, ist es von Interesse, die hydrolytische Einw. Verbb. auf Zuckerlsgg. zu untersuchen. E. Fischer[2]) rschied in der Geschwindigkeit, womit d- und l-Campher-*zucker* einwirken. Dasselbe gilt nach Versuchen des meren *d*- und *l-Campher-β-sulfosäuren*, welche durch rung von d- und l-Campher nach Reychlers Methode . Beide Sulfosäuren wirken so rasch, daß die Unter-⁰ ausgeführt werden konnte. Die polarimetrisch er-ndigkeitskonstante 1. Ordnung beträgt für beide Verbb. e Abweichungen zwischen der d- und l-Säure liegen renzen der Versuchsfehler. Setzt man die Aktivität 00, so ist die der Camphersulfosäuren 89,8 (die der nach Ostwald 91,2). — Für die Hydrolyse des *Milch-*⁰ durch HCl ist $k = 3,53$, durch d-Campher-β-sulfo-Verhältnis ist hier 100:70. Rohrzucker ist verhältnis-icht durch HCl angreifbar als andere Zuckerarten. *O. H.*

ult. Die Inversion des Rohrzuckers in sauren Frucht-n den Obstsirupen (von Himbeeren, Johannis-, Maul-n, Quitten) geht die Inversion der *Saccharose* erheblich ich, als in einer mit Weinsäure von gleicher Acidität rlsg. Vf. vermutet, daß die in den Obstsirupen vor-ßstoffe verzögernd auf die Inversion wirken. Dafür h unveröffentlichte Beobachtung von Harlay, welcher izineller Pepsinlsg. die Inversion des Rohrzuckers durch von Fibrin gehemmt wurde. *O. H.*

Friedrich in Braunschweig. Verfahren zur Gewinnung ibenzuckersaft. [D. R.-P. Nr. 146871][4]). — Man setzt Rohsäften oder Diffusionswasser Formaldehyd zu, und von 0,002 bis 0,004 Proz. auf Saft oder 0,0025 Proz. nitzel. Der Formaldehydzusatz verhindert den Über-ßes und anderer organischer Nichtzuckerstoffe aus den n Saft. *Oett.*

Claassen in Dormagen. Verfahren zur Regelung der eim Verkochen von reineren Zuckersirupen, besonders R.-P. Nr. 144787][5]). — Man stellt beim Verkochen ckerlsgg. oder Sirupen die für die Kornbildung einzu-onz. (1,35 bis 1,45) nach einer besonderen Wasser-ir Zuckersirupe von höheren Reinheitsquotienten (91 obei man nach der Kornbildung zur Vermeidung der Kristalle eine verminderte Überkonz. (1,1 bis 1,13) her-ann eine der fallenden Reinheit des Muttersirups ent-matische Steigerung der Überkonz. bis zum Abkochen 1,35) folgt. *Oett.*

Soc. Proc. **74**, 184—187. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **26**, 1898, S. 818. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 407—408. — 00. — [5]) Daselbst, S. 52.

H. Winter in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung kolonialzuckerähnlichen Produkten aus Rübenzucker. [D. R Nr. 147 627][1]). — Die Zuckerkristalle werden mit einer dünnen S schicht von Invertzucker oder Hexosen allein oder mit den durch einer Lsg. von Invertzucker oder anderen Hexosen durch ein- mehrmaliges Kochen mit Alkalien oder Kalk bis zur schwach a schen oder sauren Rk. erhaltenen Umsetzungsprodd. gemischt bed

Nach einem weiteren Patent desselben unter demselben Titel [D. Nr. 149 380][2]) wird zur Darst. der zers. Lsg. von Invertzucker anderen Hexosen NH_3, Ätzbaryt oder Ätzstrontian benutzt. O

L. Gurwitsch. Über den gegenwärtigen Stand der elektr schen Behandlung der Zuckerfabrikationsprodukte[3]). — Nach eing der Würdigung aller in Betracht kommenden Umstände ist Vf Ansicht, daß die Verwendung des elektrischen Stromes zur Reini der Zuckerfabrikationsprodd. keineswegs aussichtslos ist. Beso die Elektrolyse der Melasse wird sich wegen der wertvollen Nebenp (Alkalien, organische Säuren) praktisch durchführen lassen. O.

L. Gurwitsch. Versuche zur elektrolytischen Behandlung Melasse[4]). — Vf. beschreibt die von ihm erfundenen senkrechten Q silberkathoden[5]) und einige damit durchgeführte Elektrolysen Melasselsgg. Es kamen Eisenanoden und Diaphragmen von beso präpariertem Pergamentpapier zur Verwendung. Vf. berechnet, da einer täglichen Verarbeitung von 100 dz Melasse neben 21,3 dz zucker und 57,3 dz Restzucker noch 450 kg Pottasche, 380 kg Kri soda, 900 kg organische Säuren und 1090 kg Eisenoxydfarbe gewo werden können. O.

H. Claassen. Zur Frage der elektrolytischen Behandlung Rüben- und Zuckersäfte[6]). — Gegenüber den Ausführungen witschs bezweifelt Vf. die Rentabilität der elektrolytischen Reini insbesondere auch die Konkurrenzfähigkeit der elektrolytischen Mela verarbeitung mit dem Strontianverfahren. O.

Graf Botho Schwerin in Wildenhoff, Ostpreußen. Verfahre Extraktion von Zucker mittels Elektrizität. [D. R.-P. Nr. 14897 — Im Verfahren des Patentes Nr. 124430[8]) wird am durchläs negativen Pol eine Schicht von Kohle verwendet, welche sich zwi Drahtgaze und Material befindet. Man erhält hierbei einen eiweißfreien, wasserhellen Sirup, der ohne weitere Behandlung Kristallisation ein rein weißes Prod. liefert. O

Graf Botho Schwerin in Wildenhoff, Ostpreußen. Verfahre Extraktion von Zucker mittels Elektrizität. [D. R.-P. Nr. 15259 — Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 124430[10]) am nega Pol austretende *Zuckerlsg.* wird durch eine Schicht von Oxyden Erdmetalle oder alkalischen Erden oder deren Hydraten geleitet so eiweißfreie Lsgg. zu erzielen.

---

[1]) Patentbl. 25, 252. — [2]) Daselbst, S. 558. — [3]) Zeitschr. Ver. R zucker-Ind. 1904, S. 1013—1045; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1484. — [4]) Zei Ver. Rübenzucker-Ind. 1904, S. 1045—1059; Ref. Chem. Centr. 75, II, 14 [5]) D. R.-P. Nr. 145 749. — [6]) Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind. 1904, S. 1157— Ref. Chem. Centr. 75, II, 1773. — [7]) Patentbl. 25, 714. — [8]) Daselbst 22, — [9]) Daselbst 25, 1120. — [10]) Daselbst 22, 1686.

n. Über einige vergleichende Diffusionsversuche [1]). —
s kleinen App. wurde unter möglichster Anlehnung an
t die Einw. verschiedener Zusätze, wie NH_3, SO_2, Bisul-
$aHCO_3$ u. a., zu dem Auslaugewasser auf Reinheit und
der Zuckersäfte studiert. *O. H.*

n. Über den Mechanismus der Desinkrustation beim
Gegenwart von Aluminiumlegierungen [2]). — Nach den
n des Vfs. bestehen die inkrustierenden Niederschläge
fen der *Zuckersäfte* im wesentlichen aus Kalksilikaten.
einer Al-Legierung zu dem genügend *alkalischen* Saft
Niederschläge ihre schleimige, anhaftende Beschaffenheit
körniges, nicht haftendes Ca-Al-Silikat über. *O. H.*

n. Über die Desinkrustation mit Hilfe von Aluminium-
niniumverbindungen [3]). — Die Al-Legierung wirkt nur
he genügend alkalisch sind, das Al aufzulösen. Will
Alkalität vermeiden, so verwendet man zur *Desinkrustation*
cht zersetzliche *Al-Salze*, wie das Acetat, Formiat und
Bisulfit. *O. H.*

Ulrich. Die Nichtzuckerstoffe des Rübensaftes im
— Die Untersuchung wurde durch den auffallend nie-
lt der Rüben zu Beginn der Kampagne veranlaßt. Die
chen der Vermutung von Rümpler zur Stütze, wonach
n und trotzdem saftarmen Rüben das Mark besonders
quellungsfähiger, das W. hartnäckig festhaltender Stoffe
O. H.

von Nießen in Berlin. Reinigung von Zuckerfabrik-
h Gärung. [D. R.-P. Nr. 152167] [5]). — Man fängt die
und Schwemmwässer für sich auf und versetzt sie zur
Gärfähigkeit mit Scheideschlamm. *Sd.*

nrock. Über den Einfluß der Beleuchtung auf die An-
charimetern mit Keilkompensation [6]). — Es werden die
einer anderweitig [7]) ausführlicher erschienenen Abhand-
gestellt. Von der 3. Versammlung der internationalen
r einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung in Paris
Definition festgestellt worden: Der Hundertpunkt der
wird erhalten, indem man die n-Zuckerlsg., welche bei
ahren ccm 26,000 g reinen Zucker, in Luft mit Messing-
enthält, bei 20° im 20 cm-Rohr im Saccharimeter polari-
arzkeilkompensation gleichfalls die Temperatur 20° haben
daraufhin n-Quarzplatten hergestellt und in der Reichs-
optische Güte, im Chem. Labor. d. Vereins d. deutsch.
auf ihren Zuckerwert untersucht worden. Es ergab

'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**, 1126—1133; Ref. Chem.
71—572. — [2]) Bull. de l'Assoc. d. Chim. d. Sucr. et Dist. **21**,
Chem. Centr. **75**, II, 572. — [3]) Bull. de l'Assoc. d. Chim. de
, 1136—1137; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 572. — [4]) Zeitschr.
ens **28**, 297—320; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1303. — [5]) Patentbl.
Ann. Phys. [4] **14**, 406—417. — [7]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind.
, 521 (1904).

sich, daß eine Quarzplatte von 100° Ventzke spektral gereinigte triumlicht um 34,657 Kreisgrade bei 20° C dreht. Versuche übe Drehungsänderung von Quarzplatten für verschiedene Lichtarte gaben das Resultat, daß, wenn eine Substanz bei der Untersuchun Saccharimeter für verschiedenes Licht verschiedene Drehungswert fert, dies nur von der verschiedenen Rotationsdispersion der Sub und des Quarzes herrühren kann. Die Drehungsänderung mi Temperatur kann für Natriumlicht dargestellt werden durch di ziehung: $s_{20} = s_t + s_t\ 0{,}000\,609\,(t - 20)$, was experimentell inne der Versuchsfehlergrenze bestätigt werden konnte. Wird statt de Lichtes ungereinigtes weißes Licht angewendet, so zeigen beide Ges feldhälften eine deutliche Färbungsdifferenz, wenn auf gleiche Helli eingestellt wird, infolge der verschiedenen Rotationsdispersion von und Zucker. Durch verschiedene Beobachter gemachte Ablesu wichen hier bedeutend (bis zu 0,13° V.) voneinander ab. Wir Licht mit grünlichgelbem Jenaer Chromglas gereinigt, so betrage Verschiedenheiten der Ablesung nur noch 0,09° V. und sinke Reinigung mit Chromatlsg. auf wenige Tausendstel, d. h. unte Grenze der Versuchsfehler. Es wird daher die Anwendung von Chr lsg. als Lichtfilter empfohlen. Das mit Chromatfilter gereinigte Licht hat gegen spektrales Na-Licht eine Drehungsdifferenz — 0,03° V., gegen gelbgrünes Quecksilberlicht von — 0,15° V.

Harris E. Sawyer. Verschiedenheiten in der Eichung Ventzke-Saccharimetern [1]). — Man nimmt allgemein an, daß *Ventzke-Saccharimeter* 100° anzeige an einer 200 mm langen Säule Lsg. von 26,048 g Zucker in 100 Mohrschen ccm, bereitet und risiert bei 17,5°, der Zucker in der Luft gewogen. Rolfe [2]) m bekannt, daß manche neuere Instrumente mit etwas stärkerer Zuck geeicht zu sein scheinen, bereitet mit dem Normalgew. Zucker i *wahren* ccm. Durch Vergleichung einer größeren Zahl von Instrum fand Vf., daß die Saccharimeter von Schmidt und Haensch tatsä verschieden eingestellt sind. Die älteren App. scheinen auf wahr geeicht zu sein, während man später eine Zeitlang auf die beque Mohrschen ccm eingestellt, diese aber zuletzt wieder zugunste wahren ccm verlassen hat. Da der hierdurch entstehende Fehle 0,23 Proz. nicht unerheblich ist, lenkt Vf. die Aufmerksamkei Chemiker auf die verschiedene Eichung der Saccharimeter. *O.*

Geo W. Rolfe und Chas. Field. Einige Notizen über lesungen am Laurentschen Polarimeter [3]). — Beim Laurent n-Quarzplattenpolarimeter können, wenn man die Na-Flamme e durch einen Dichromatkristallausschnitt, ein andermal durch ein pichsches Strahlenfilter — $K_2Cr_2O_7$- und $CuCl_2$-Lsg. — fil Differenzen bis zu 0,1 Proz. auftreten, die, wie die Vff. im Gege zu Lippich meinen, nicht auf Unvollkommenheiten des App., so lediglich auf die verwendete Lichtart zurückzuführen sind. Fern der Lichtfaktor eines Quarzkeilsaccharimeters verschieden, je nac Natur der gemessenen Substanz. Deshalb betonen Vff., daß es

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 990—995. — [2]) Daselbst 25, 1007; 1903, S. 1006. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 986—990.

Rotationsmessungen erstlich die Art des verwendeten
r gemessenen Substanz, sodann auch die Saccharimeter-
ie Temperatur anzugeben, bei der die Vergleiche an-
Si.

ler. Ein neues Halbschattenpolarimeter [1]). — Um die
-Babinetschen Kompensator erreichbare Genauigkeit
u vergrößern, bringt Zehnder denselben in Verb. mit
hschen Halbschattenpolarimeter. Die beschriebene An-
besonderem Vorteil, wenn man elliptisch polarisiertes
dlinig polarisiertem scharf zu unterscheiden imstande
eine Hälfte des Halbschattendiaphragmas wird dazu in
se durch ein *Nicol*, die andere aber durch eine aus
aus farbigem Glase hergestellte planparallele Platte ge-
ndurchsichtigkeit so groß gewählt wird, daß man mit der
chtung das Fernrohr auf das Halbschattendiaphragma
tellen kann. Mit Hilfe dieses Halbschattenanalysators
stellung auf Halbschattengleichheit unmittelbar auf die
tung des einfallenden, geradlinig polarisierten Lichtes
rden. Der eigenartigen Konstruktion zufolge sind für
nmenden Winkel zwei, um einen kleinen Winkel ver-
ellungen auf Halbschattengleichheit vorzunehmen, was
Nachteil angesehen werden kann, da hierdurch die
eit des in der Mitte liegenden gesuchten Wertes ver-
R.

npson Ford. Eine verbesserte Durchflußröhre für
— Das *Polarimeterrohr* aus verzinntem Kupfer ist an
einem Trichter, am anderen mit einem Abflußröhrchen
kann damit eine größere Zahl von Beobachtungen rasch
sführen, indem man die vorausgehende Zuckerlsg. durch
erdrängt, ohne die Endkappen lösen und wieder an-
üssen, wobei man bekanntlich Refraktionsfehler durch
lasplatten riskiert. *O. H.*

rne. Trockene Klärung in der optischen Zucker-
Vf. löst das Normalgewicht in W. bis zu 100 ccm auf
leinen Mengen von pulverisiertem, trockenem basischem
rch den Übergang von Essigsäureradikalen in die Lsg.
usgefällten komplexeren Radikale der färbenden Stoffe
nur unwesentlich erhöht. Die Resultate stimmen bei
den mittels Bleiessiglsg. erhaltenen überein, wenn man
s Vol. des Niederschlages korr. Auch im Betriebe der
sich die Methode als zuverlässig bewährt; sie erfordert
ger Arbeit, weniger Volummessungen und vereinfacht die
Manche Zuckerlsgg. überziehen das Bleiacetatpulver mit
ann setzt man dem Pulver etwas trockenen groben Sand
nschüttelt. *O. H.*

---

s. Ges. 2, 337—339. — [2]) Analyst 29, 281—282; Abbildung
tr. 75, II, 1181. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 186—192;
er. Rübenzucker-Ind. 1904, S. 52—58.

Harris E. Sawyer. Kaliumoxalat als ein Bleifällungsmitt der Zuckeranalyse [1]). — Nach den Untersuchungen des Vfs. ents eine Lsg. von *neutralem Kaliumoxalat* allen Anforderungen, die a Bleifällungsmittel [2]) bei der Zuckeranalyse zu stellen sind; es schnell und vollständig; der Niederschlag läßt sich leicht abfilt und löst sich nicht im überschüssigen Fällungsmittel, und das R tionsvermögen des Filtrates wird nicht beeinflußt. *O.*

H. Nové. Über die Gegenwart von Glucose in Tanninlösun — Vf. führt das von ihm beobachtete Unbrauchbarwerden von l aufbewahrten konz. alkoh. *Gerbsäurelsgg.* für die Zuckeranalyse d zurück, daß die in gewissen Tanninen enthaltenen Glucoside i einer Fermentation, die nicht mit der gewöhnlichen Gallussäurefe tation identisch ist, in Glucose und Gallussäure zerfallen. Die wendung von konz. alkoh. Lsgg. von Gerbsäure empfiehlt sich für die analytische Praxis nicht, namentlich nicht für die Analys Melassen und die Zuckerbestimmung nach Clerget. *O.*

Emil Remy. Analyse eines Gemisches von Saccharose, Gl und Lävulose [4]). — Betrifft die Einzelheiten zur Ausführung de kannten Methode: Polarisation vor und nach der Inversion un stimmung der reduzierenden Zucker mit Fehlingscher Lsg. *O.*

M. Buisson. Dextrose und Lävulose, ihre Berechnung [5] Gegenüber der gegenteiligen Ansicht von Remy [6]) hält Vf. auf daß unter Zugrundelegung der Biotschen Formel das Drehun mögen der *Lävulose* in *saurer* Lsg. eingesetzt werden müsse; bei setzung des Drehungsvermögens in wäss. Lsg. komme zuviel Lä heraus. Deswegen sei auch bei Analyse eines Gemisches von Sacch Dextrose und Lävulose nach Clerget das Rotationsvermögen der lose in saurer Lsg. in Rechnung zu bringen. *O.*

H. Tervooren. Die Anwendung der Saccharosebestimmung Clerget im Fabriklaboratorium [7]). — Diese Methode gibt bei sprechender Berücksichtigung der Temperatur auch in javani Zuckerfabriken einwandfreie Resultate. Prodd., die rein genug daß sie durch neutrales Bleiacetat völlig entfärbt werden, klärt damit, unreine mit basischem Bleiacetat. Um den Einfluß des schüssigen Bleiessigs auf die gelöste Fructose aufzuheben, macht in letzterem Falle das Filtrat mit Essigsäure schwach sauer und risiert, nachdem man auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt hat. *O.*

M. Pitsch. Die Untersuchung von Zucker auf Zinngehalt In 4 englischen *Kolonialzuckern* von Demerara fand Vf. so viel

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1631—1635. — [2]) Vgl. Stern und Frä JB. f. 1893, S. 855; Stern und Hirsch, JB. f. 1894, S. 2573; Borntr JB. f. 1894, S. 2573; f. 1898, S. 1344; Zamaron, JB. f. 1895, S. 3010; deler, Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind. 1901, S. 1542. — [3]) Bull. de l'As Chim. de Sucr. et Dist. 22, 325—326; Ref. Chem. Centr. 75, II, 17 [4]) Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 21, 1002—1006; Ref. Chem. 75, I, 1672. — [5]) Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 21, 1233— Ref. Chem. Centr. 75, II, 618. — [6]) In vorstehend referierter Abhandlu [7]) Mededeelingen van het proefstation voor suikerriet in West-Java „K te Pekalongan Nr. 71. 32 Seiten; Ref. Chem. Centr. 75, II, 156. — [8]) Ze Ver. Rübenzucker-Ind. 1904, S. 353—357; Ref. Chem. Centr. 75, I, 129

),042 Proz. Zinnchlorid entsprechen würde. Deutsche ren völlig zinnfrei. *O. H.*

Pellet. Über die direkte Bestimmung des Zuckers in Hilfe der Wassermethoden von Pellet: Nichteinwirkung ie Resultate [1]). — Gegenüber einer Angabe von Loga [2]) ß nach Beseitigung des Schaumes durch einige Tropfen t so viel Luft in dem Rübenbrei bleibt, daß das Resultat ßt würde. *O. H.*

e Testoni. Über die Bestimmung des Wassers in Me- 50 g *Melasse* fügt man 200 ccm Terpentinessenz und dem Öl- oder Sandbade. Die Dest. erfolgt zwischen 90 s Destillat wird in graduierten Gefäßen aufgefangen und unteren Schicht abgelesen. Das anzuwendende Ter- vor dem Gebrauch mit W. gesättigt. Damit im Kühler bleibt, erwärmt man ihn gegen Ende etwas. Die Re- nauer, als sie durch 7- bis 8stündiges Trocknen bei 105 ten werden. *O. H.*

zi-Escot. Bestimmung der schwefligen Säure in der Diese wird hinreichend verd., mit einem Stückchen Kreide, versetzt und gekocht. Die entwickelten Gase streichen r Bromwasser, woselbst SO_2 in H_2SO_4 übergeht, die man timmt. *O. H.*

lík und V. Staněk. Über die Methode von Kovář ng der scheinbaren Trockensubstanz [5]). — Vff. haben bei h des Kovářschen [6]) und des üblichen Pyknometerver- en, daß nur sehr geringfügige, für die Praxis nicht in nende Differenzen auftreten, und daß die Bestimmung wegen der namhaften Zeitersparnis für die technische utende Vorteile besitzt. *O. H.*

Sellier. Über die Einwirkung des Kalkes auf gewisse ndungen des Rübensaftes [7]). — In der Mitteilung An- r die Saturation vermißt Vf. nähere Angaben über das ng des „*ammonisierbaren*" N benutzte Verfahren. Nach rlík darüber angibt, ist zu vermuten, daß das Verfahren rei war. Die von Andrlík gezogenen Schlußfolgerungen einstweilen nicht als zwingend angesehen werden. *O. H.*

Sellier. Über die Bestimmung des Ammoniaks in odukten, insbesondere in der Rübe und den Produkten rikation und der Brennerei [9]). — In Fortsetzung früherer n [10]) berichtet Vf. über weitere Versuche zu einer mög-

l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 22, 312—317; Ref. Chem. 765. — [2]) Ref. Centr. f. d. Zucker-Ind. 12, 826. — [3]) Staz. tal. 37, 366—369; Ref. Chem. Centr. 75, II, 562—563. — oc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 22, 231; Ref. Chem. Centr. 75, — [5]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böhmens 28, 158—163; Ref. Chem. 0. — [6]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böhmens 26, 63. — [7]) Bull. de . de Sucr. et Dist. 21, 760—762; Ref. Chem. Centr. 75, I, Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind. 1903, S. 928. — [9]) Bull. de de Sucr. et Dist. 21, 1063—1071, 1115—1126, 1223—1232; Ref. 5, II, 63, 563, 1433—1434. — [10]) Revue générale de Chim. 325; JB. f. 1903, S. 1004.

lichst genauen Bestimmung des NH_3. Weder die Fällung der A mit A., noch die mit Hg-Nitrat, noch die Abscheidung des NH Phosphormolybdat, noch endlich die Zers. der Amide mit HNO_2 die Bestimmung des dabei entbundenen N führten zu brauchbare sultaten. Unter Benutzung des ursprünglich von Boussingaul gewandten Verfahrens der Dest. im Vakuum gelangte Vf. zu bef genden Ergebnissen. Man bereitet aus den zur Untersuchung liegenden Stoffen einen möglichst konz. wäss. Auszug, wobei ma besten bei 50° digeriert, die Rk. nicht zu sauer werden läßt und, nötig, die Säure durch etwas Na_2CO_3 abstumpft, doch nicht bi alkalischen Rk. gegen Phenolphtaleïn. Die Menge der vorhan organischen Substanz soll nicht 10 bis 15 g, die des NH_3-N 0,02 g übersteigen. Zu dem Extrakt fügt man mindestens 2 g bringt das Vol. der Fl. auf 200 bis 250 ccm, setzt einige Zehntelg reines Vaselin zur Vermeidung des Schäumens zu und destilliert destens 45 Min. lang im Vakuum bei 35 bis 45°, jedenfalls nicht 50°. Die besten Bedingungen sind für jeden besonderen Fall z mäßig durch einige Vorversuche zu ermitteln. Bei diesem Verf wird sämtlicher NH_3-N ausgetrieben; dagegen werden die sauren *Asparagin*, *Glutamin* nicht angegriffen. Bei Ggw. von *Oxamid* die Dest. unter 40° ausgeführt werden. *Harnstoff* wird bei 100° MgO oder CaO deutlich angegriffen, unter 80° nicht mehr. Das fahren von Folin[1]) für NH_3-Bestimmung im Harn ist nach Vf. brauchbar. Harn und Sedimente mit sauren Uraten werden am b mit CaO bei niedriger Temperatur destilliert. Die *Methylamine* durch direkte Dest. mit MgO und NaOH nicht quantitativ übergetr werden, lassen sich durch Dest. bei niederer Temperatur nicht von trennen. Aus Fll., die *Ammonium-Magnesiumphosphat* enthalten übrigens nach Vf. in Pflanzen nicht fertig gebildet vorkommt, wir NH_3 durch MgO bei 100° völlig ausgetrieben, wenn sie vorhe verd. Säuren, auch Essigsäure, digeriert werden. *O.*

G. Benz. Die Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in Nahr mitteln[2]). — Nach den „Vereinbarungen" sollen die l. Kohlenhy durch 1 stündiges Digerieren bei Zimmertemperatur oder $^1/_2$ stün Schütteln mit W. ausgezogen werden. Vf. findet dies unzureichen empfiehlt 24 stündige Digestion. *O.*

Raymond Ross. Zur Analyse von Marmeladen[3]). — We einer Marmelade die Ggw. eines Verfälschungsmittels, wie z. B. mark, auf mikroskopischem Wege erkannt wurde, so fehlt es bis an einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Zusatzes. V mittelte den *Holzfasergehalt des trocken gewogenen, in W. unl. A* verschiedener Marmeladen. Derselbe beträgt bei Äpfeln 9,4 bis 14,0 Rüben 13,4 bis 16,0 Proz., Himbeeren 58 bis 68 Proz., Stachelb 54 Proz. usw. Da praktisch nur Äpfel und vielleicht Rüben al mengungen in Betracht kommen, so bewirken diese Zusätze in meisten Fällen eine Verminderung des Holzfasergehaltes in dem w unl. Teil der Marmelade. *O.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 32, 515 (1901). — [2]) Zeitschr. Unters. rungs- u. Genußm. 7, 89—90. — [3]) Analyst 29, 142—144.

'ord. Zur Bestimmung von Zucker und Stärke in
. — Bei der Extraktion von Zucker aus Getreidekörnern
e Einw. vorhandener Enzyme, wie Invertase und Amylase,
der die Stärke verhindert werden. Vf. kocht die Unter-
zur Zerstörung der Enzyme 1/2 Std. lang mit A. von
bei der etwa vorhandene Wassergehalt der Proben mit-
n muß. Der Rückstand wird abfiltriert, mit A. ge-
Luft getrocknet und mit W. ausgezogen. Der Trocken-
lkoh. Auszuges wird dem wäss. Auszuge zugesetzt. Bei
Proben wird dem A. ein kleiner Überschuß von NH_3
O. H.

ortvet. Die chemische Zusammensetzung von Ahorn-
nzucker, Analysenmethoden und Nachweis von Ver-
Abgesehen von dem Saccharosegehalt ist *Ahornsirup*
r mit den Prodd. aus Zuckerrohr, Rübe oder Sorghum
tisch. Im Ahornsaft sind eigentümlich angenehm
d duftende Nebenbestandteile enthalten, welche in den
er übergehen und diesen einen höheren Handelswert
wird Ahornsirup vielfach gefälscht durch Verdünnen mit
, oder indem man letzteren mit sog. „Mapleïn", einem
koryrinde, parfümiert usw. Vf. teilt die vollständigen
l unverfälschten Ahornsirupen und -zuckern und von
it und weist die Möglichkeit nach, die Verfälschung auf
ege zu erkennen. Von den angewandten Methoden sei
rifuge ausgeführte Bestimmung des Vol. des Nieder-
isch essigsaurem Blei hervorgehoben. Ahornsirup und
ben einen viel reichlicheren Niederschlag als Zucker-
lamit hergestellte Falsifikate. *O. H.*

nne und W. Goodwin. Untersuchungen über die
f. bereiteten die *Cellose* nach dem etwas abgeänderten
H. Skraup und J. König[4]), deren Angaben sie be-
Octoacetat der Cellose $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$ vom Smp.
tsteht auch beim Erhitzen der Cellose mit Essigsäure-
twas konz. H_2SO_4 auf 100°. Wenn die Acetylierung
ureanhydrid und Natriumacetat vorgenommen wird, so
omeres Octoacetat, das bei 196° schm., sich leichter in
Erwärmen mit Anhydrid und H_2SO_4 sofort in die bei
. übergeht. *Hexaphenylurethan* $C_{12}H_{14}O_{10}(CONHC_6H_5)_6$,
von Cellose mit Carbanil und trockenem Pyridin be-
ch von einem Anhydrid $C_{12}H_{20}O_{10}$ abzuleiten. Weißes,
, Smp. 280°, unl. in W., sehr wl. in A. *Celloseoxim*
cht. Durch HNO_3 wird die Cellose zu Zuckersäure
Bromwasser geht sie in *Cellobionsäure* über; diese ist
, sehr ll. in W., unl. in A. und Essigsäure. Die Cello-
'ehlingsche Lsg. erst nach der Hydrolyse mit Mineral-
ie in *Gluconsäure* und *Glucose* zerfällt. Ihre Salze

9, 277—279. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1523—1545. —
[3] 31, 854—859. — [4]) Ber. 34, 1115; vgl. auch Franchimont,
3; f. 1899, S. 1289; Skraup, JB. f. 1899, S. 1288.

sind sehr ll. in W. und amorph; analysiert wurde das *Baryu* $Ba(C_{12}H_{21}O_{12})_2$. Zum Unterschied von der Maltobionsäure wi durch basisches Bleiacetat nicht gefällt. Cellose wird von Na-Am nicht red. Sie stimmt in ihrem allgemeinen Verhalten mit den ül reduzierenden Hexobiosen überein. *O.*

Stärke. Dextrin. Gummi.

L. Lindet. Die Kohlenhydrate der Gerste und ihre Umwandl während des Keimens in der Praxis [1]). — Über den wesentlichen dieser Abhandlung wurde im Vorjahr [2]) nach einer anderen Ver lichung referiert. *O.*

E. Leconte. Verwendung der Elektrolyse zur Fabrikatio Stärkemehl und stärkemehlhaltigen Stoffen [3]). — Vf. beschreibt da der „*Compagnie Electro-Sucrière*“ zu Paris angewandte Verfahre elektrolytischen Reinigung der *Reisstärke.* *O.*

A. Fernbach. Einige Beobachtungen über die Zusammense der Kartoffelstärke [4]). — Vf. fand, daß Phosphor zu den wesent Bestandteilen der *Kartoffelstärke* gehört. Seine Menge kann 2 g trockener Stärke übersteigen; durch 2 ‰ ige HCl kann er nich gewaschen werden. In welcher Verbindungsform er in der Stärk halten ist, läßt sich noch nicht sagen; da die untersuchte Stärk arm an N war, kann er keinesfalls ausschließlich den organi N-Verbb. angehören. Durch Schlämmen wurde Kartoffelstär kleinere leichtere und in größere schwerere Körner geschieden. E erwiesen sich durchweg reicher an P als letztere, so daß auf 10 P_2O_5 in den großen Körnern 110 bis 155 in den kleinen kamen. kleinen Körner scheinen mithin einen verhältnismäßig phosphorr Kern zu bilden, worauf sich allmählich phosphorfreie Schichte lagern. *O.*

A. Kldiaschwili. Einwirkung einiger Fettsäuren auf S [Vorläufige Mitteilung] [5]). — Beim Erwärmen von 1 Tl. Stärke oder 3 Tln. absoluter oder 90%iger Ameisensäure im kochenden W bade unter dem Rückflußkühler erhielt Vf. das *Monoformiat der* als feste, schwach durchsichtige, gelbliche Masse, in W. unl., l. in Ameisen-, Carbol- und Monochloressigsäure, deren Zus. ent $(C_7H_{10}O_6)_6$ oder $(C_7H_{10}O_6)_6 + H_2O$ ist. Jedoch ist noch möglich ihm verschiedene Dextrinäther beigemengt sind, wenn auch di wesenheit des Äthers vom gewöhnlichen Dextrin ausgeschlossen is Mol.-Best. wurde nach Raoult ausgeführt. Analoge Ester sind Behandeln von Stärke mit Mono-, Di- und Trichloressigsäure er worden. In besonders reinem Zustande sind die mono- und dis tuierten Äther erhalten worden, welche in Aceton ll. sind. Auf (

---

[1]) Ann. de la Brasserie et Distill. 1903, S. 289—295; Zeitsch Brauw. 26, 641—645; Ref. Chem. Centr. 75, I, 383—384. — [2]) JB. f. S. 1009. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. 11, 113—115; Ref. Chem. Centr. 1076. — [4]) Compt. rend. 138, 428—430. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ge 905—908.

g des Gehalts an Säure kann man diese Ester für Mono-Stärke halten. Mit *J* geben diese Ester keine charak-ɔung, nach der Verseifung mit Alkalien gibt der Mono-mit *J* die Dextrinfärbung, der Dichlorester gibt gar und der Trichlorester liefert eine gemischte unbestimmte *Lw.*

nne. Über die Bildung und die Verzuckerung der zurück-irke [1]). — Nach den Versuchen des Vfs. wächst die Ge-ler Rückbildung mit der Konz. des Kleisters, so daß ein sich langsamer trübt als ein dicker. Ferner ergab sich, hkeit der zurückgebildeten *Stärke* in Malzauszug bei peratur (von 22 bis 70°) zunimmt, ohne aber jemals werden, wie sie es bei frischem Kleister ist. Dieser 3 der Wärme ist indessen nicht auf eine Wiederauflösung ose zurückzuführen; denn ein zurückgegangener Kleister n nicht mehr vollkommen verzuckerbar, wenn man ihn zu vollständiger Verflüssigung im Autoklaven auf 130° ickbildung der Stärke ist also kein umkehrbarer Prozeß. us schließen, daß die Amylocellulose ein Gemisch mehrerer chiedener Kondensation ist, welche sich sämtlich mit Jod ich aber durch verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen rkung der Amylase voneinander unterscheiden. *O. H.*

ɔnne. Über die Natur des rohen Stärkekornes [2]). — er Stärkekleister läßt sich durch Amylase vollständig ver-weder bei älterem Kleister noch bei rohem Stärkemehl Letzterer Umstand hat die Mehrzahl der Autoren dazu irke als ein Gemenge von direkt löslicher *Granulose* mit barer *Amylocellulose* zu betrachten [3]). Nach den Versuchen unter gleichen Bedingungen mit Malzauszug ganze 8, zerriebene 94,8 und Stärkekleister 102,2 Proz. l. Prodd. Stärkekorn befindet sich in dem nämlichen chemischen alter Kleister; es ist zurückgegangene Stärke, d. h. es nenge von Amylocellulosen verschiedener Kondensations-ylocellulose, welche die l. Stärke im Stärkekorn begleitet, unmittelbaren Umwandelungsprodd. und unterscheidet on der in vitro gebildeten Amylocellulose. Das Stärke-ne anfangs l. Stärkemasse zu betrachten, welche unter er Zeit und der fremden Stoffe in der lebenden Zelle ı ist. Die Bedeutung dieser Ansicht für die Erklärung und Wanderns der Stärke in den Pflanzen ist leicht *O. H.*

ɔnne. Untersuchungen über die Stärke [4]). — Die Re-Untersuchungen sind schon in einigen kürzeren Mit-öffentlicht worden. *O. H.*

---

end. **138**, 213—214; vgl. JB. f. 1903, S. 1005. — [2]) Compt. 377. — [3]) Vgl. z. B. Nägeli, JB. f. 1859, S. 544; Brown f. 1879, S. 840; dagegen A. Meyer, JB. f. 1887, S. 2264: über die Stärkekörner, Jena 1895; Syniewski, JB. f. 1899, nn. chim. phys. [8] **2**, 109—134. — [5]) JB. f. 1903, S. 1005 u. beiden voranstehenden Referate.

L. Maquenne, A. Fernbach und J. Wolff. Rückbildun Koagulierung der Stärke[1]). — In Fortsetzung früherer Studien[2]) suchten Vff., ob bei der raschen Koagulierung des Stärkekleisters *Amylokoagulase* eine Rückbildung bis zur Amylocellulose eintrit sie sich unter dem Einfluß der Zeit allein vollzieht. Zum Nachw *Amylocellulose* diente ihre Eigenschaft, sich in Kalilauge zu löse dadurch wieder in einen sich mit Jod bläuenden Stoff überzugeh ergab sich, daß vollkommen frischer Kleister nur unbestimmbare S von Amylocellulose enthält, nach einstündiger Aufbewahrung aber merkliche Mengen, die sich mit der Zeit fortwährend vermehren. demnach ein vollkommen verzuckerbares Prod. zu haben, mu Stärkekleister *sofort nach seiner Bereitung* mit Malzauszug v werden. Bei der Koagulation mit Amylokoagulase bildet sich die A cellulose viel schneller und reichlicher als bei spontanem Rüc Doch besteht das Koagulum nur zum Teil aus Amylocellulose längerem Stehen vermehrt sich letztere und kann dann die Häl Koagulums ausmachen. Der koagulierte Kleister ist also wie der z gegangene ein komplexes, nur noch teilweise verzuckerbares Ge Die diastatische Koagulation gleicht bezüglich ihrer Prodd. dem willigen Rückgang des Kleisters und unterscheidet sich hiervon ihren schnellen Verlauf. *O.*

A. Fernbach und J. Wolff. Neue Beobachtungen über di statische Bildung der Amylocellulose[3]). — *Gekochter* Malzauszug b die diastatische Koagulation des Stärkekleisters nicht. Wenn ma Kleister mit ein wenig *kaltem Malzauszug* versetzt und etwa $^1/_4$ S stehen läßt, so ist noch keine Trübung zu bemerken. Erhitzt ma zur Zerstörung der Diastase auf 100 bis 120°, so setzt sich bei d folgendem Stehen die Bildung von Amylocellulose trotzdem fort. Erscheinung gleicht der spontanen Entstehung der Amylocellulose aber mit viel größerer Geschwindigkeit vor sich, welche in nah ziehung steht zur Menge der Diastase, die zur Auslösung der Rk. *O.*

John S. Ford. Lintners lösliche Stärke und die Bestim der „diastatischen Kraft“[4]). — Die Resultate einer größeren E mentaluntersuchung faßt Vf. in folgende Sätze zusammen: 1. Vie den auffallenden Resultaten verschiedener Beobachter über die tische Wirkung des Malzes erklären sich durch den großen E welchen Spuren von (besonders alkalischen oder sauren) Veru gungen[5]) der Stärke auf die Hydrolyse derselben ausüben. 2. Di wirkung erreicht ihr Maximum in neutraler (in dem Sinne wi neutral ist) Lsg. — 3. Asparagin steigert die Wirkung nur, we vorher herabgesetzt war. Das gleiche gilt auch von den verschie Salzen, welche die Wirkung der Diastase beschleunigen sollen[6]).

---

[1]) Compt. rend. 138, 49—51. — [2]) JB. f. 1903, S. 1005 u. 19 [3]) Compt. rend. 138, 819—821; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1912. — [4]) Che Ind. J. 23, 414—422. — [5]) Vgl. Kjeldahl, JB. f. 1880, S. 1122; Du JB. f. 1885, S. 1865; f. 1886, S. 23; Wood, JB. f. 1893, S. 226. — O. Mohr, Wochenschr. Brauerei 19, 313; Effront, „Les Enzymes e applications“, Paris, Carré et Naud; Grüss, JB. f. 1895, S. 2679; f S. 1996.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1904

Sechstes Heft

(Ausgegeben März 1906)

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1906

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

A.	bezeichnet	Dr. *F. Auerbach* in Berlin.
Ba.	„	Dr. *H. Barschall* in Berlin.
Bsch.	„	Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
Fa.	„	Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.
Frw.	„	Dr. *R. Fritzweiler* in Berlin.
Fu.	„	Dr. *W. Fulda* in Griesheim am Main.
O. H.	„	Professor Dr. *O. Hecht* in Würzburg.
Ht.	„	Professor Dr. *E. Hjelt* in Helsingfors.
Lw.	„	Dr. *J. Lewin* in St. Petersburg.
Ld.	„	Hofrat Professor Dr. *E. Ludwig* in Wien.
Oett.	„	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
Om.	„	Dr. *F. Ohlmer* in Sondershausen.
S.	„	Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *H. Salkowski* in Münster i. W.
Schm.	„	Privatdozent Dr. *O. Schmidt* in Bonn.
Si.	„	Dr. *A. Siemens* in Griesheim am Main.
Stlm.	„	Dr. *G. Stalmann* in Düsseldorf.
Sd.	„	Professor Dr. *W. Suida* in Wien.
Tr.	„	Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	„	Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

schwächende Einfluß der Säuren[1]) hängt mit ihrer elektrolytischen Dissoziation zusammen; je größer der Betrag von freien H-Ionen, desto größer die Schwächung. Doch ist es möglich, daß auch das Anion gewisser Säuren einigen Einfluß ausübt. 5. Gereinigte l. Stärken verschiedenen Ursprungs[2]) geben mit gleichviel Diastase unter den nämlichen Bedingungen gleichviel Maltose. *O. H.*

James O'Sullivan. Vergleichung der Produkte der Hydrolyse von Kartoffelstärke mit denen von Getreidestärken[3]). — Unter Verwendung sowohl von Diastase wie von Malzextrakt wurden hydrolytische Versuche mit *Kartoffelstärke*, mit *Malz-*, *Gersten-*, *Mais-* und *Reisstärke*, sowie mit Lintners l. Stärke ausgeführt. Es ergab sich, daß unter gleichen Bedingungen die Prodd. der Hydrolyse von Kartoffelstärke in keiner quantitativen Beziehung stehen zu den aus Getreidestärken erhaltenen. Kartoffelstärke gab durchweg weniger Maltose und mehr Dextrin als die anderen Stärkesorten. Die prozentische Zus. der Prodd. der anderen Stärkesorten kann aus den bei der Kartoffelstärke gefundenen Zahlen nicht hergeleitet werden. *O. H.*

Fritz Grüters. Über die letzten Abbauprodukte der Stärke bei der Hydrolyse mit Oxalsäure, unter besonderer Berücksichtigung der Dierßenschen (Lintnerschen) Isomaltose[4]). — Nach des Vfs. Untersuchungen sind die Abbauprodd. der Stärke mit Oxalsäure: Achroodextrin I und II, Maltodextrin γ, Maltose, Dextrose und zuweilen etwas Lävulose. Das von ihm neu aufgestellte *Maltodextrin* γ ist amorph, von neutralem, nicht süßem Geschmack, hat $[\alpha]_D$ 163°, Reduktionsvermögen 61 Proz. desjenigen der Maltose; es ist gegen Diastase ziemlich widerstandsfähig und wird von Hefe ziemlich schwer vergoren. Lintners[5]) *Isomaltose* ist sehr wahrscheinlich ein *Gemenge von Maltose mit Maltodextrin* γ. *O. H.*

Hermann Kindscher in Frankenhausen a. Kyffhäuser. Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke mit Hilfe von Chlorgas. [D. R.-P. Nr. 149 588][6]). — *Kartoffelstärke* wird mit Cl-Gas behandelt und dann so lange auf etwa 100° erhitzt, bis das Prod. vollständig in heißem W. l. ist. *Oett.*

Prior. Über neuere Maischverfahren[7]). — Vf. empfiehlt ein neues Maischverfahren, wobei in einem Teil des Malzschrotes durch Wasserdampf und Sieden die Diastase zerstört wird. Je nach der Menge des so behandelten Malzes erhält man niedriger oder höher vergärende Würzen. — Die Beobachtung von Ling und Davis[8]), daß nur durch Erhitzen auf 70° *geschwächte Diastase* aus Stärke *Glucose* erzeuge, wird bestätigt und durch die Annahme zweier Diastasen, einer *Spaltungsdiastase* und einer *Verzuckerungsdiastase*, erklärt, wovon die erstere höheren Temperaturen gegenüber widerstandsfähiger sei. *O. H.*

---

[1]) Vgl. Brown und Morris, JB. f. 1885, S. 1757; f. 1891, S. 2738. — [2]) Vgl. Ling, JB. f. 1903, S. 1006. — [3]) Chem. Soc. J. **85**, 616—623. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1169—1179. — [5]) JB. f. 1891, S. 2767; f. 1892, S. 2464, 2841; f. 1893, S. 891; f. 1894, S. 1116; f. 1895, S. 1321, 1323, 1337; f. 1897, S. 1523; Dierßen, JB. f. 1903, S. 995. — [6]) Patentbl. **25**, 960. — [7]) Allgem. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1904, Juni; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 923. — [8]) JB. f. 1903, S. 1006, 1007.

A. Boidin. Autoklav zur Bestimmung der Stärke [1]). — Vf. b
sich zum Aufschließen stärkehaltiger Substanzen eines kleinen
Schütteln eingerichteten Autoklaven, der auch noch zu anderen Zw
z. B. zur Herstellung von äußerst feinem Mehl ohne Änderu
Wassergehaltes, benutzt werden kann. O

H. Witte. Die gewichtsanalytische Stärkebestimmung von G
mert und H. Bode, angewandt auf Mehl und Handelsstärke [2]).
Methode von Baumert und Bode [3]) gab bei einer Nachprüfung
Behrend und Wolfs [4]) für Kartoffeln sehr genaue, für Weiz
Mais aber zu niedrige Werte. Vf. versuchte mit Erfolg, das Ve
auf Weizenmehl und Handelsstärke auszudehnen. Das fein zer
Mehl wird mit W. 2 Stunden lang bei 4 atm. erhitzt; bei Kartoffe
genügen 3,5 atm., während bei Mais- und Reisstärke 4,5 atm. er
lich sind. Eine gemessene Menge der filtrierten Lsg. wird mit
und A. gefällt, der Niederschlag im Asbestfilterröhrchen mit We
und HCl ausgewaschen, getrocknet und im Luftstrom verbrann
hierbei eintretende Gewichtsabnahme entspricht der Stärke.
Original angegebenen Einzelheiten des Verfahrens müssen gen
gehalten werden, um richtige Resultate zu erzielen. Der na
stimmung aller anderen Bestandteile der untersuchten Probe
bleibende Rest stimmte mit den gewichtsanalytischen Stärkewert
gut überein. Bei Handelsstärke war die Übereinstimmung n
kolorimetrischen Methode von Dennstedt und Voigtländer [5])
falls gut; bei Mehl gab letztere aber etwa 4 Proz. weniger an.
der Ansicht, daß diese 4 Proz. aus einem zwischen Stärke und
stehenden, sich mit Jod nicht bläuenden Stoff bestehen, der
Handelsstärke nicht mehr enthalten ist. C

William A. Noyes, Gilbert Crawford, Charles H. Ju
Edgar L. Flory und Robert B. Arnold. Die Hydrolyse von
und Dextrin durch verdünnte Säuren und die Bestimmung der St
— Bei der üblichen Methode zur Bestimmung der *Stärke* wir
mittels Diastase in ein Gemenge von *Maltose* und *Dextrin* umge
und das Gemisch mit verd. Säure in Glucose übergeführt.
Hydrolyse der Maltose erforderliche Zeit wurde empirisch er
indem man untersuchte, wann das Maximum des Reduktionsver
erreicht war [7]). Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Malto
Dextrin unter den bei der Bestimmung von Stärke obwalten
dingungen (100 oder 110°) ist noch nicht ermittelt worden [8]).
suchungen, welche die Vff. sowohl mit Maltose wie mit Dextrin
als auch mit dem Gemisch dieser Stoffe und mit Stärke aus
haben, führten zu folgenden Resultaten: 1. In keinem der unter
Fälle ist die Hydrolyse eine normale Massenrk. Jedesmal folgt
nächst für kurze Zeit annähernd dem Gesetz und wird dann vie
samer als vorher. 2. Während das Reduktionsvermögen reiner

[1]) Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 22, 324—325; Ref
Centr. 75, II, 1755. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 65-
[3]) Zeitschr. angew. Chem. 13, 1074 (1900). — [4]) Daselbst 14, 461. —
1895, S. 3023; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1007. — [6]) Amer. Chem. Soc
266—280. — [7]) Vgl. Meissl, JB. f. 1882, S. 1124. — [8]) Vgl. Sigmond
1898, S. 239.

mit 2,5 %iger HCl kaum beeinflußt wird, erreicht man r Hydrolyse der Maltose nach einstündigem Erhitzen auf 20 bis 30 Min. bei 111° ein Maximum des Reduktions- ängeres Erhitzen verursacht eine beträchtliche Abnahme . Das maximale Reduktionsvermögen entspricht einer 96 bis 98 Proz. und beträgt 98 bis 99 Proz. des Re- gens, das bei vollständiger Hydrolyse zu erwarten wäre. ndigkeit der Hydrolyse von Dextrin ist halb so groß als e. 4. Durch Einw. von Malzextrakt auf Stärke erhielten h von 74 bis 78 Proz. Maltose mit 26 bis 22 Proz. Dextrin. ne Stunde lang mit 2 %iger HCl auf 100° erhitzt wird, imum des Reduktionsvermögens erreicht. In der zweiten ch zwar die Hydrolyse des Dextrins noch fort; das wird Abnahme des Reduktionsvermögens der Maltoseprodd. . Bei direkter Behandlung von Maisstärke mit 2,5 %iger 1 Stunde eine Hydrolyse von 97 Proz., in 4 Stunden von ht; in diesem Falle nahm das Reduktionsvermögen nicht ie *Bestimmung der Stärke* empfehlen Vff. folgendes Ver- rch Einw. von Malzextrakt auf das Untersuchungsmaterial wird filtriert, mit $^1/_{10}$ ihres Vol. HCl vom spez. Gew. und 1 Stunde im sd. Wasserbade erhitzt. Dann werden lenen HCl mit NaOH neutralisiert, die Fl. zu bestimmtem wenn nötig, filtriert und das Reduktionsvermögen mit Lsg. bestimmt. 100 Tle. Glucose entsprechen 93 Tln. *Verhältnis zwischen CuO oder Cu und Glucose sollte aber r für die Methode und die Lsgg.*, *deren er sich bedient, cose selbst bestimmen.* *O. H.*

ıg. Zur Bestimmung der Stärke durch Hydrolyse mittels · Solange man sich zur Bestimmung der *Stärke* mit der lfen muß, ist statt der Sachsseschen Vorschrift die vom ete Inversionsmethode[3]) mit dem Faktor 0,93 zu ver- *O. H.*

Gružewska. Das reine Glycogen[4]). — Die Darst. eines aschenfreien Glycogens gelang nach der von Pflüger) angegebenen Methode und unter Anwendung der schon Bernard[6]) benutzten Reinigungsmittel. Das *Glycogen*, schneeweißes, geruch- und geschmackloses Pulver; wenn vorgetrocknet ist, bleibt es bei 100° unverändert. Es Allihnsche Lsg. und gibt mit Orcin keine Pentosenrk. . Trotz seiner Reinheit liefert es, wie die früheren Prä- Inversion mit HCl nur 95,4 bis 97,66 Proz. der theore- Zucker. Die Lsg. des Glycogens in W. scheint kolloidal in- bis mehrtägigem Stehen hat der untere Teil der Lsg. onz. als der obere angenommen; indessen diffundierten

omon, JB. f. 1882, S. 1124. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. . Chem. Centr. 75, I, 1177. — [3]) Dieser JB., S. 1135. — 102, 569—591; Ref. Chem. Centr. 75, II, 249—250. — [5]) JB. — [6]) JB. f. 1857, S. 552; vgl. auch Pflüger, JB. f. 1903,

auch Spuren von Glycogen durch Pergamentpapier. Durch A
Methylalkohol wird das Glycogen aus wäss. Lsg. in Kügelche
Stäbchen[1]), seltener in mikroskopischen prismatischen Krist
gefällt. C

Z. Gatin-Gružewska. Das Molekulargewicht des Glyco
— Die Versuche zur Bestimmung des Mol.-Gew. des *Glycogen*
der kryoskopischen Methode ergaben ein negatives Resultat,
Gegensatz zu Sabanejews[3]) Angaben eine Gefrierpunktsernied
nicht zu beobachten war. C

Z. Gatin-Gružewska. Die Wanderung des Glycogens unt
Einflusse des elektrischen Stromes[4]). — Wie viele andere org
und anorganische Kolloide wandert das *Glycogen* zur Anode. C

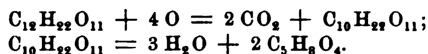
Eduard Pflüger. Abgekürzte quantitative Analyse de
cogens[5]). — Zur *quantitativen Bestimmung des Glycogens* wird fol
in höchstens einem Tage ausführbares Verfahren empfohlen: 1
frischer Organbrei in 100 ccm sd. Lauge von 60 Proz. KOH einge
und 2 Stunden erhitzt. 2. Mit 200 ccm sterilisiertem W. gemisc
400 ccm A. von 96° Tr. gefällt. 3. Nach Absitzen des Nieders
Filtration durch ein schwedisches Filter von 15 cm Durchmesser. W
einmal mit Mischung von 1 Vol. 15%iger Kalilauge und 2 Vol.
96° Tr., dann mit A. von 66° Tr. 4. Lsg. des Niederschlages mit
Auskochen des Filters mit dem unl. Rückstand. 5. Neutralisat
Lsg.; nur bei bedeutender Eiweißabscheidung nochmalige Filtrati
Auskochen des Rückstandes. 6. Zusatz von HCl bis zum Geha
2,2 Proz. Inversion in 3 Stunden. 7. Neutralisieren, Filtriere
stimmung des Zuckers im Halbschattenapp. Zuckerwert mal 0,9
das Glycogen[6]). C

Arthur L. Dean. Über Inulin[7]). — Vf. stellte das Inulin ni
aus den bisher hierfür benutzten, sondern auch noch aus einigen a
Pflanzenarten her und kommt bei der Untersuchung desselben zu
den Schlüssen: 1. *Inulin* aus den unterirdischen Speichero
(Knollen, Wurzeln) von Dahlia variabilis, Helianthus tuberosus
Helenium, Lappa minor und Solidago-Arten zeigt keine wesen
Verschiedenheiten und kann als der nämliche Stoff betrachtet v
2. Es ist in diesen Pflanzen von *Lävulinen* begleitet, welche dem
in der Zus. gleichen, sich aber durch größere Löslichkeit und ger
Drehungsvermögen davon unterscheiden. 3. Die Trennungslini
schen Inulin und den Lävulinen ist schwer zu ziehen und die ph
gische Bedeutung einer solchen Trennung ziemlich problem
4. Die erste Trennungsmethode von Tanret[8]) ist äußerst lang
und für allgemeinen Gebrauch von etwas zweifelhaftem Werte
zweite Methode[9]), obwohl ziemlich zeitraubend, ist leicht durchzu
doch mit Materialverlust verknüpft und liefert Inulinpräparate,

[1]) Vgl. auch Pflügers Arch. 100, 634—635; Ref. Chem. Centr.
466. — [2]) Compt. rend. 138, 1631—1634; Pflügers Arch. 103, 282—
[3]) JB. f. 1891, S. 122. — [4]) Pflügers Arch. 103, 287—288; Ref. Chem
75, II, 310. — [5]) Pflügers Arch. 103, 169—170; Ref. Chem. Centr.
369. — [6]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1009. — [7]) Amer. Chem. J. 32, 69—
[8]) JB. f. 1893, S. 901. — [9]) Daselbst, S. 903.

Tanrets Angaben *nicht* entsprechen. 5. Die Resultate
seine verschiedenen Läyuline müssen Zweifeln begegnen.
suchen, reines Inulin zu bereiten unter Benutzung der
als Reinheitskriterium, wurden sehr verwirrende Resul-
Die kryoskopische Mol.-Best. führte zu keinem brauch-
[1]). — Zur Erklärung des anormalen Verhaltens des
Vf. an, daß die lebenden Pflanzenzellen in den Speicher-
se zu komplexen Verbb. von der empirischen Formel
vielleicht $6\,C_6H_{10}O_5$, H_2O polymerisieren, die eine ver-
dieser Radikale in loser Vereinigung enthalten. Infolge
sammenhaltes der Radikale treten innerhalb oder außer-
eicht Änderungen in der Größe und Anordnung der Mole-
ein, welche kleine Verschiedenheiten in den Eigenschaften
t anzunehmen, daß die Lävuline von größerer Löslichkeit
Zahl Molekularkerne enthalten, während das am schwer-
it dem größten Mol. und größten Drehungsvermögen an
Reihe steht. Inulin selbst ist keine einzige, wohldefi-
dern der Name für eine Mischung von Molekülkomplexen,
ler Geringfügigkeit ihrer Unterschiede als einheitlicher
wurden. Löslichkeit und $[\alpha]$ des Inulins ändern sich
f gleiche Weise. — Vf. schlägt vor, unter *Inulin* das
der Kohlenhydratgemisch zu verstehen, welches durch
0 Proz. leicht niedergeschlagen wird und ein $[\alpha]_D$ von
)° hat, das unbestimmte Gemenge von niedrigerem $[\alpha]_D$
öslichkeit aber *Lävulingemisch* zu nennen. *O. H.*

Rudno-Rudzinski. Über die Bedeutung der Pentosane
der Futtermittel, insbesondere des Roggenstrohes [2]). —
ıt des Vfs. entstehen die *Pentosane* beim Atmungsprozeß
n von Kohlenhydraten, z. B. von Zucker, nach den



$$C_{12}H_{22}O_{11} + 4\,O = 2\,CO_2 + C_{10}H_{22}O_{11};$$
$$C_{10}H_{22}O_{11} = 3\,H_2O + 2\,C_5H_8O_4.$$

Versuchsresultate sind: Die Pentosanbildung im Roggen-
abhängig von der Düngung. Im Strohhalm scheint der
von unten nach oben zuzunehmen; die Spreu und
hrenspindel enthalten wesentlich mehr Pentosan als das
rdauen 46,8 Proz. von dem Pentosan des Roggenstrohes.
des Strohes mit 1%iger Natronlauge unter 6 atm.
die Verdaulichkeit des Pentosans auf 70,2 Proz. erhöht;
s aufgeschlossene Stroh manchmal schädliche Neben-
aben. *O. H.*

›wne jr. Die Hydrolysierungsprodukte der Zucker-
Nach geeigneter Reinigung wurde die Bagasse 8 Std.
er Natronlauge bei 100° digeriert, wobei die Cellulose
Die Analyse ergab in Prozenten der reinen, von Asche,
freien Faser: 55 *Cellulose* (einschließlich Oxycellulose),

—

ret, a. a. O.; Brown und Morris, JB. f. 1889, S. 137;
Iauzelius, daselbst, S. 2065. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem.
[3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1221—1235.

20 *Xylan*, 4 *Araban*, 15 *Lignin*, 6 *Essigsäure*. Die Zuckerrohrfaser kommt also in ihrer Zus. den markigen Stengeln des Maises [1]) nahe. Beide gehören zu den Cerealstrohen. Ein unterscheidendes Kennzeichen dieser Gruppe ist ein an Cellulose armer, an Pentosanen reicher Zellenkomplex. Bei den verschiedenen Holzfasern ist die Summe von Cellulose und Pentosanen ungefähr gleich, das Verhältnis zwischen beiden komplementär. Das gleiche ist auch bei den verschiedenen Geweben des Zuckerrohres, nämlich Mark, Gefäßbündel und Rindenschicht, der Fall. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Theorie, daß die Pentosane physiologisch durch Umwandlung der Cellulose entstehen. In naher Beziehung zur Bildung der Pentosane steht diejenige der Essigsäuregruppe. Der Mechanismus dieser Umwandlung ist noch nicht vollkommen aufgeklärt; doch scheint sie anfangs in einem Dehydratationsvorgang zu bestehen. — Die Ansicht, daß die Holzfaser ein mechanisches Gemenge von Cellulose mit inkrustierenden Substanzen sei, ist nicht länger haltbar. Cellulose, Pentosane, Lignin und Essigsäure sind sämtlich Hydrierungsprodd. der Zuckerrohrfaser, welche in den Muttersubstanzen innig verbunden sind. Nur darf man die durch chemische Einw. erhaltenen Prodd. nicht als absolut identisch mit den Konstituenten der Faser ansehen. *O. H.*

P. Lemeland. Über das Gummi von Mangifera indica L. [2]). — Das aus dem Stamme des Mangobaumes ausfließende *Gummi* enthält 16,57 Proz. W., 32,84 Proz. in W. l. und 50,59 Proz. unl. Bestandteile, worunter 3,36 Proz. Asche. Der l. Teil hat $[\alpha]_D^{16} = -25,33^0$, auch ist ein Oxydationsferment darin vorhanden. Bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 lieferten 100 Tle. wasserfreies Gummi 85,6 Tle. reduzierenden Zucker, worunter 30,36 Tle. *Galactose* und 42,06 Tle. Pentosen, wovon *Arabinose* in größerer Menge isoliert wurde. Der in W. unl. Teil des Gummis gab, für sich allein hydrolysiert, Galactose und Pentosen annähernd nach demselben Mengenverhältnis wie das rohe Gummi. *O. H.*

P. Lemeland. Über das Gummi von Cochlospermum gossypium D. C. [3]). — Dasselbe enthielt 22,7 Proz. W., 4,7 Proz. Asche und 72,6 Proz. organische Stoffe. In W. lösen sich nur 2 Proz. davon mit $[\alpha]_D = +77,15^0$. Eine Oxydase ist in dem Gummi nicht enthalten. Die Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 geht schwer vor sich; es entstehen zunächst Zwischenprodd., zuletzt wurden aus 100 g trockenem Gummi 45,3 g *d-Galactose* und 33 g *Pentosen* erhalten. Die Natur der letzteren konnte nicht aufgeklärt werden; insbesondere ließ sich keine Arabinose abscheiden. *O. H.*

Em. Bourquelot. Die Unverträglichkeit des arabischen Gummis wegen seiner oxydierenden Eigenschaften [4]). — Vf. hat schon früher in verschiedenen Mitteilungen [5]) auf die durch ein Oxydationsferment verursachten Oxydationswirkungen des *Gummi arabicum* hingewiesen. Auch andere Gummiarten und Gummiharze, wie z. B. Myrrhe, Weihrauch, Bdellium, wirken oxydierend. Zu den Stoffen, welche von Gummi arabicum

---

[1]) Vgl. Tollens und Browne, Ber. 35, 1457. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 19, 584—593. — [3]) Daselbst [6] 20, 253—260. — [4]) Daselbst [6] 19, 473—478 u. 524—531. — [5]) Daselbst [6] 4, 481; 5, 164 u. 209; Société de Biologie 1897, S. 25.

n, gehören Phenole, Phenoläther und aromatische Amine; h von den Pilzfermenten [1]) oxydiert. Zur Verwendung ige Lsg. von Senegalgummi. Sie färbte Phenol langsam kel, Kresol grünlichweiß; o- und m-Xylenol, Thymol und len weiß getrübt; α-Naphtol färbte sich zuerst rotviolett einen schmutzigblauen Niederschlag, β-Naphtol nach e grauweiße Trübung; Brenzkatechin wird bald braundet schwarze Flocken ab. Die Veränderung des Pyrochon von Struve [2]) untersucht. p-Xylenol, Hydrochinon werden von arabischem Gummi nicht oxydiert, obwohl Saft des Pilzes Russula delica leicht geschieht. Von ärbt sich Guajacol alsbald orangerot und gibt dann einen iederschlag [3]). Oxydiert werden ferner Acetylguajacol, sol, Eugenol, Acetyleugenol und Vanillin. Anisol und n von Gummi nicht verändert, obgleich sie von Russula ert werden. Unter den Aminen wird Anilin nicht angen werden unter Bildung von Farbstoffen oxydiert: thylanilin, p-Toluidin und „Anilin für Rot", dann m-, α-Naphtylamin, Veratrylamin. Ferner oxydieren sich fluß der Gummilsg. folgende pharmazeutisch wichtige don (Dimethylamidoantipyrin), Morphin, Apomorphin, lin, Isobarbaloin, Kaffeegerbsäure, Gallussäure und das nin. Das gleiche gilt für eine Anzahl von *Galenischen* d von Extrakten. — Wenn man die Gummilsg. einige rwärmt, so wird die Oxydase zerstört, und die Oxydationsbleibt. *O. H.*

J. Mills und Archibald Gray. Prüfung von Klebe-Ein Normalbaumwollfaden wird in das Klebemittel geals durch ein Öhr gezogen und getrocknet. Dann wird modul des versteiften Fadens ermittelt und der Modul s in Abzug gebracht. Der Rest ist der Modul des Klebem Versteifungsvermögen desselben direkt proportional. r Kartoffelstärke, Maisstärke und arabisches Gummi veräherd wie 3 : 4 : 7. *O. H.*

etschke in Berlin. Verfahren zur Herstellung klarer [D. R.-P. Nr. 148480] [5]). — Man erwärmt *Agar-Agar* it organischen Säuren. Beim Filtrieren durch ein heißes an eine vollkommen wasserklare Agarlsg. Man kann e bis 10 %ige Lsgg. herstellen, welche rasch zu harter ren und beispielsweise zur Herstellung photographischer endung finden können. *Oett.*

n Halberstadt. Verfahren zur Herstellung eines Klebe-.-P. Nr. 155741] [6]). — Ozon wird längere Zeit durch *Agar-Agar* geleitet. Dieses wird dadurch gebleicht, n W. und zeigt beim Erkalten keine Knötchenbildung. m Erkalten leicht wieder zu schmelzen und löst sich nach

896, S. 1992, 1993, 1994. — [2]) JB. f. 1872, S. 416. — [3]) Vgl. f. 1903, S. 1272. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 526—528. — 364. — [6]) Daselbst, S. 1747.

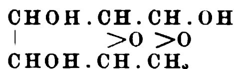
dem Auftrocknen nicht in kaltem W. *Ozon-Agar* ist deshalb gu wendbar als Zusatz zu Schlichten, Rohpapieren, bei der Herst lichtempfindlicher Papiere usw. (

F. Stolle. Über die Spaltungsprodukte des Caramelans Bei der Hydrolyse des *Caramelans* mit 3%iger H_2SO_4 ents 1. ein *Huminstoff* (ungefähr 15 Proz. des Ausgangsmaterials), unl. A. usw., 2. *Lävulinsäure* und 3. eine *Hexose*, von der noch nich schieden, ob sie mit *Glucose* identisch oder stereoisomer ist. Da Reduktionsvermögen des Caramelans nimmt mit der Kochdauer z 2 Minuten langem Kochen entspricht 1 Tl. Cu 3,33 Tln. Carar Bei einer Caramelisierungstemperatur von 170 bis 180° finde Wasserabspaltung statt nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}$ + $2 H_2O$. Kohlendioxyd und Aceton entstehen erst von 190° an.

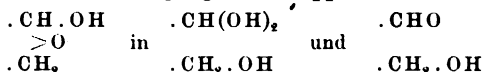
Ph. Malkomesius und R. Albert. Studien über Humussäu — Untersucht wurden *Humuspräparate* von Merck in Darmstad Krantz in Bonn, sowie Kasseler Braun. Durch Ausziehen mit Bz A. konnten 2 bis 4 Proz. wachsartige Stoffe entfernt werden; zu lichster Beseitigung der Asche erwies sich Auflösen der Humuss mittels Li_2CO_3, Filtrieren und Fällen mit HCl am zweckmäßi Doch bleiben noch 0,87 bis 1,41 Proz. Asche zurück. Durch Au in konz. HNO_3 und Fällen mit W. wurde eine rotbraune, in A Aceton l. Nitroverb. mit 3,8 Proz. N-Gehalt gewonnen, deren Einhe keit noch fraglich ist. Beim Erhitzen mit Br und Eisessig im Einsc rohr entstand aus der Nitroverb. eine Bromverb. mit 41 bis 43 Pro *O.*

Cellulose.

Arthur G. Green. Über die Konstitution der Cellulose[3] Vf. bringt für die *Cellulose* die untenstehende Konstitutionsform Vorschlag, wonach sie als inneres Anhydrid der Glucose erscheint



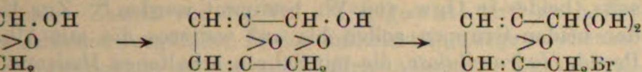
Die Formel steht in Einklang mit dem Verhalten der Cellulose: Endprod. der Hydrolyse ist Glucose. 2. Der latente Aldehydchar erklärt sich durch den Übergang der Gruppe



3. Als höchste Acylierungsstufen der Cellulose bilden sich Trinitro Triacetylverbb., höhere Derivate erst nach vorheriger Hydratisie 4. Bei der Einw. von NaOH entsteht unter Übergang von : O in (. eine Na-Verb., welche durch W. in hydratisierte (mercerisierte) Cell durch CS_2 in Viscose (Cellulosethiocarbonat) übergeführt wird.

[1]) Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind. 1903, S. 1149—1157; Ref. Chem. 75, I, 227. — [2]) J. pr. Chem. [2] 70, 509—515. — [3]) Zeitschr. Farb.- Chemie 3, 97—98; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1069.

von Cellulose in ω-Brommethylfurfurol unter der Einw. lärt sich durch folgende Übergänge:



-CHO
-O
-CH₂Br.

Die Annahme eines höheren Mol.-Gew. als $C_6H_{10}O_5$ würde nur eine geringe Änderung der Formel in bezug auf Anordnung der O-Bindungen nötig machen. *O. H.*

oss und E. J. Bevan. Über die Konstitution der Cellu- ff. schließen aus der Widerstandsfähigkeit der *Cellulose* en, daß sie ein *höheres Mol.-Gew.* als $C_6H_{10}O_5$ besitzen r spricht auch die kolloidale Natur der Cellulose und ihrer vandlungsprodd. Gegen die Greensche Formel[2]) spricht Vff. beschriebene *Tetraacetat* und ein neuerdings darge- *schwefelsäureester der Cellulose*, $(C_6H_7O_2)_4(SO_4)(C_2H_3O_2)_{10}$, eagiert und den SO_4-Rest sehr fest gebunden enthält. *O. H.*

G. Green. Über die Konstitution der Cellulose. II[3]). — und Bevan bemerkt Vf., daß durch seine Formel keines- *ekulargröße* mit C_6 für die *Cellulose* ausgedrückt werden kalibeständigkeit der Cellulose stehe mit der Formel nicht ch, da die Cellulose danach nicht als Aldehyd, sondern als tal erscheine. Das angebliche Cellulosetetraacetat sei aber tersuchung in Wirklichkeit *Triacetat*. *O. H.*

Landauer Stern. Die sogenannte Hydrocellulose[4]). — se einige Zeit mit verd. Säuren erwärmt wird, so verliert gkeit und wird zerreiblich; sie zerfällt zu einem Pulver, *Hydrocellulose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$[5]), bezeichnet hat. Es hat sich daß bei dieser Rk. keine Gewichtszunahme, sondern ein ıst stattfindet, und daß kleine Mengen eines l., zum großen *lucose* bestehenden Stoffes gebildet werden. Die Zus. des ıen Pulvers entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$, und die früheren Analysenresultate sind auf einen H_2SO_4-Gehalt des Prod. en. Eine hydrierte Cellulose wird unter den erwähnten nicht gebildet, sondern es geht eine langsame Hydrolyse *O. H.*

s Frederick Cross und Edward John Bevan. Hydro- - Da Stern[7]) nicht nach den Angaben Girards gearbeitet seine Analysen nicht die Formel $C_6H_{10}O_5$ für Girards *e* beweisen. Aber auch die von Stern erhaltenen Rück- Prodd. der Hydrolyse und von der ursprünglichen Cellulose l und in ihrem Verhalten gegen chemische Agenzien, wie ehlingsche Fl. u. a., verschieden. „Normale Cellulose ist l, da sie ein strukturell plastisches Aggregat ist, welches

hr. Farb.-Textil-Chemie 3, 197—199; Ref. Chem. Centr. 75, II,) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie Ref. Chem. Centr. 75, II, 980. — [4]) Chem. Soc. J. 85, 336—340. , JB. f. 1875, S. 786; f. 1879, S. 835, 1116; f. 1881, S. 985. — J. 85, 691—693. — [7]) Siehe vorstehendes Referat.

eine Mittelstellung zwischen den zwei Extremen einnimmt, wie sie d
Behandlung mit Alkalien einerseits, mit Halogenwasserstoffsäuren and
seits, beides in Ggw. von W., bestimmt werden." Zur Unterschei
der beiden Gruppen sollen bis auf weiteres die mit Alkali erhalt
Prodd. *Hydracellulose*, die mit Säuren erhaltenen *Hydrocellulose* ge
werden. *O.*

C. van Iterson jun. Die Zersetzung der Cellulose durch a
Mikroorganismen[1]. — *Cellulose* kann durch allgemein verbreitete, aë
nicht sporenbildende Bakterien zers. werden, worunter ein bra
Pigmentbakterium (Bac. ferrugineus) am häufigsten ist. Die Eigens
der Pilze, Cellulose anzugreifen, ist eine sehr allgemeine. Die
findet durch ein bestimmtes Enzym, die *Cellulase* statt. Eine der
sachen der Bildung von Humusfarbstoffen ist die Erzeugung von
menten aus Cellulose durch Bakterien und Pilze. — Die anaëroben Z
der Cellulose zerfallen in 2 Gruppen: bei Abwesenheit von KNO_3
stehen H_2 und CO_2 oder CH_4 und CO_2 neben Essigsäure und Bu
säure; in Ggw. von KNO_3 zerlegen denitrifizierende Bakterien die C
lose unter Bildung von N_2, CO_2 und H_2O. *O.*

A. Duschetschkin. Die Einwirkung von Natriumsuperoxyd
Pflanzenfasern, welche Lignin enthalten[2]. — Vf. wollte durch
Untersuchung eine einfache und verhältnismäßig schnelle Methode
ausfinden, welche dazu dienen könnte, die Ausbeuten an reiner Cell
aus den Stoffen, welche bei der Papierfabrikation Verwendung fi
festzustellen. Er benutzte daher Na_2O_2, welches geeignet ist, die ä
artige Verb. zwischen Cellulose und Lignin zu verseifen, andere
die fremden Stoffe durch den freiwerdenden *O* zu oxydieren. Da
Na_2O_2 schnell durch W. zers. wird, so wurde $MgSO_4$ hinzugesetzt
mit sich MgO_2 bildet, welches durch W. nur langsam zers. wird.
nimmt auf 1 Tl. Substanz (Sulfitcellulose, Jute usw.) 2 Tle. Na_2O_2
6 Tle. $MgSO_4$. Je nach dem Gehalt an Lignin wechselt die Dauer
Einw. zwischen 1 1/2 bis 6 Stdn. Bei größerem Ligningehalt muß
Substanz vorher mit 1 Proz. NaOH während einer 1/2 Std. ausgek
werden, bei Sulfitcellulose, die wenig Lignin enthält, ist das unnötig.
ligninreichen Substanzen muß man die Behandlung mit Na_2O_2 + M
2 bis 3 Male wiederholen, wobei man jedesmal abwechselnd über fr
Feuer und dann auf dem Wasserbade erhitzt. Den Gehalt an L
erkennt man mittels des Wiesnerschen Reagens, d. h. einer Lsg
Phloroglucin in konz. HCl. Um die letzten Spuren von Lignin zu
fernen, kann man noch die Substanz mit einer schwachen (0,1 P
Lsg. von $KMnO_4$ einige Minuten bearbeiten und dann nach dem
trieren mit SO_2- oder $NaHSO_3$-Lsg. Diese Methode erwies sich b
als die von Schulze, Hofmeister und Cross und Bevan. *L*

Oscar Simon und Hans Lohrisch. Eine neue Methode
quantitativen Cellulosebestimmung in Nahrungsmitteln und Fäces[3]
10 g gepulverte Trockensubstanz werden mit 50%iger Kalilauge 1
lang im kochenden Wasserbade erhitzt[4]. Nach dem Erkalten we

[1] Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 11, II, 689—698; Ref. Chem. C
75, I, 1338. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 71—77. — [3] Zeitschr. ph
Chem. 42, 55—58. — [4] Vgl. Lange, JB. f. 1889, S. 2487.

H_2O_2 zugesetzt und, wenn nötig, noch $^1/_2$ Std. erwärmt. eine hellgelbe Lsg., worin feine Cellulosefasern herum- Durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. 96%igem A. wird auch der er Cellulose ausgefällt. In der abfiltrierten, ausgewaschenen, und gewogenen schneeweißen, filzigen Cellulose ist eventuell he zu bestimmen. *O. H.*

von Schmaedel in München. Verfahren zur Herstellung pieren. [D. R.-P. Nr. 150866][1]). — Dem Druckpapier end der Herstellung oder auch im fertigen Zustande in W. (Äskulin, Saponin od. dgl.) hinzugefügt, um die Oberfläche zur Aufnahme von Farben, Druckerschwärze od. dgl. be- gnet zu machen und dessen Homogenität, Satinierfähigkeit idigkeit zu erhöhen. *Oett.*

endt in Gentbrugge und G. de la Royère in Gent, Bel- hren zur Herstellung von Papier. [D. R.-P. Nr. 154754][2]). benbrei oder -Schnitzel werden in der Wärme mit der Lsg. hen oder erdalkalischen Base und hierauf mit einer Alkali- behandelt. *Oett.*

l Jorreto in Madrid. Verfahren zur Herstellung von m Papier. [D. R.-P. Nr. 149839][3]). — Dem Papiere wird Herstellung nacheinander Borsäure und Salicylsäure und Thymol in passendem Verhältnis zugesetzt. Im fertigen as Aroma des Thymols erkennbar sein. *Oett.*

nta. Eine einfache Methode zur Ermittelung des Gehaltes an verholzten Fasern mittels des Kolorimeters[4]). — Als gens dient für gewöhnlich eine Lsg. von *Anilinsulfat* 1 : 10. ein reines 100%iges Holzschliffpapier (Standardpapier) mit Teerfarbstoffen (Naphtolgelb S oder Mikadogoldgelb eigneten sauren roten Farbstoff, eventuell noch mit kleinen en Farbstoffs) im Kolorimeter eine gleichgefärbte Lsg. her- Kontrolle braucht man noch ein 50%iges Standardpapier, ng mit der Farbstofflsg. von halber Höhe übereinstimmen u prüfende Papier wird auf gleiche Weise gefärbt und im nit der Farblsg. verglichen. *O. H.*

n Warr in Staleybridge, England. Verfahren, um Textil- Papier u. dgl. schwerer entzündlich zu machen. [D. R.-P.). — Die Gewebe usw. werden zunächst mit einer Natrium- ehandelt und hierauf aus einer Titanlsg. mit oder ohne Zu- $H_4)_2SO_4$ Titansäure in unlöslicher Form auf Gewebe ab- *Oett.*

igte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M. Ver- Herstellung künstlicher, glänzender Fäden, Films und R.-P. Nr. 155745][6]). — Alkalicellulosehydratlsg. (Auflösung hydrat in 3 bis 40%iger wäss. Ätzalkalilsg.) wird in de von Säuren, sauren Salzen und Ammoniumsalzen in be- se zu Fäden, Films und Apprets verarbeitet: Zur Er-

bl. 25, 888. — [2]) Daselbst, S. 1625. — [3]) Daselbst, S. 703. — t. 28, 502—503. — [5]) Patentbl. 25, 964. — [6]) Daselbst, S. 1794.

höhung der Klebkraft, des Glanzes und der Festigkeit des ausges
denen Prod. dient ein Zusatz von in alkalischen Laugen gelöster n
licher Seide, Kaseïn, Albumin usw. *Oe*

M. Frank in Köln a. Rh. Verfahren zur Konservierung von
[D. R.-P. Nr. 150100][1]). — An Stelle des β-naphtalinsulfosauren Z
wird im Verfahren des Patentes Nr. 118101[2]) eine heiße Lsg.
naphtalinsulfosaurem Magnesium zum Imprägnieren verwendet.
kann hierzu gleich das durch Sulfurieren von Naphtalin und da
folgendes Absättigen mit $MgCO_3$ erhaltene Prod. benutzen. *Oe*

Guido Rütgers in Wien. Verfahren zum Konservieren von
[D. R.-P. Nr. 151020][3]). — Das Holz wird mit einer Teerölharzse
emulsion, welche ganz oder zum größten Teil mit NH_3 oder geeign
NH_3-Salzen als Verseifungsmittel hergestellt ist, imprägniert. *Oe*

Harry Ingle. Die Prüfung von Linoleum und die Zusam
setzung des Korkes[4]). — Die Prüfung des Linoleums auf seine Hal
keit geschieht nach verschiedenen, mehr oder weniger unsicheren
thoden. Der chemischen Prüfung steht die mangelhafte Kenntnis
Korkes und seine schwankende Zusammensetzung im Wege. Die
stimmung der Porosität durch die Aufnahmefähigkeit für W. empf
Vf. als relativ zuverlässige Prüfungsmethode. Man entfernt die S
tuchunterlage und glättet die Rückseite des Linoleums mit einer
Dann trocknet man ein Stück von etwa 50 qcm Fläche im Troc
schrank, wobei ein etwa vorhandener Wachsüberzug schmilzt und
Poren frei macht. Hierauf wird das gewogene Stück in W. gelegt
nach 1, 2 ... Tagen, sowie in Zwischenräumen bis zu 7 Wochen
Fließpapier getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichtszunahm
ein Maß der Porosität. Doch können auf diesem Wege nur Proben
selben Linoleumgattung miteinander verglichen werden. Korktepp
nehmen wegen ihrer gröberen Korkkörner mehr W. auf als die and
Linoleumarten. *O.*

H. Bucherer. Das Verhalten schwefligsaurer Salze gegen
und Gerbstoffe[5]). — In der *Sulfitabfallauge* ist ein Teil des SO_2 in e
artiger Bindung vorhanden, die gegen verd. Säuren ziemlich bestä
ist, durch Basen aber gelöst wird. Bei der Frankschen Behand
der Sulfitlaugen soll man daher die heißen Ablaugen mit einem *Ü*
schuß von $Ca(OH)_2$ mindestens $^1/_4$ Std. in Rk. lassen, danach mit
eben nötigen Menge von Calciumbisulfit neutralisieren und filtrier
— Nachdem Lepetit[7]) beobachtet hat, daß SO_2 von Quebrachoext
unter organischer Bindung aufgenommen wird, fand Vf., daß *Res*
mit 3 Moll. Bisulfit derart in Rk. treten kann, daß 3 SO_2 durch
nicht mehr nachweisbar sind. Dagegen nimmt Tannin nur versch
dend wenig SO_2 auf. *O.*

B. Alexander-Katz in Görlitz. Verfahren zur Herstellung e
Kleb- und Verdickungsmittels. [D. R.-P. Nr. 149461][8]). — Die
SO_2 und Sulfiten befreite *Sulfitablauge* der Zellstoffabriken wird

[1]) Patentbl. 25, 694. — [2]) Daselbst 22, 433. — [3]) Daselbst 25, 91
[4]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 1197—1201. — [5]) Zeitschr. angew. Chem.
1068—1073. — [6]) Vgl. Harpf, Seidel u. a., JB. f. 1898, S. 1371 f.; f.
S. 1301. — [7]) JB. f. 1903, S. 1565. — [8]) Patentbl. 25, 437.

ı unter Druck gekocht, bis eine Probe zeigt, daß die ganze Lauge in Gallussäure und Zucker umgewandelt ist. Man mischt die eventuell filtrierte Fl. mit Tierleim oder einem ìn und dampft ein. Das Prod. ist in W. l., an der Luft ., schimmelt nicht und gefriert nicht. *Oett.*

Der Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entwickelung n Chemie. Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemiıaft am 28. November 1903[1]). — Mit der Entwickelung ın Chemie hat die Zahl der Sprengstoffe gewaltig zuge- zum Ende des 18. Jahrhunderts kannte man nur das . Eine völlige Umwälzung der Sprengstofftechnik trat 846 ein infolge der Darst. der *Nitrocellulose* durch Schönı*Nitroglycerins* durch Sobrero. Vf. bespricht diese Entl die bei ihrer praktischen Verwertung zu überwindenden n näher, ferner die Versuche Alfred Nobels, die Energie rins für Sprengzwecke nutzbar zu machen, seine Er*namits* und die weitere Entw. derselben zu Sprenggelatine, *it.* Auf diese Periode der Sprengstofftechnik folgten Untersuchungen der nitrierten organischen Verbb. haupt- Berthelot und Vieille, die Ermittelung zuverlässiger für die Geschoßgeschwindigkeit und den beim Schießen)ruck. Daraus gingen die mannigfaltigen, gegenwärtig Schießbaumwollepulver, die *gelatinierte Nitrocellulose* und *glycerinpulver* hervor. Bei der Hast, womit die neuen ıergestellt werden mußten, konnten anfangs hinreichende ıber ihre Haltbarkeit nicht gesammelt werden. Durch mnung der Reinigungsmethoden einerseits, der Prüfungserseits kann nunmehr die Fertigung einer unter norıngen lagerbeständigen Schießbaumwolle gewährleistet ch werden noch die sogen. *Sicherheitssprengstoffe* erwähnt, ng durch die Untersuchungen H. Sprengels[2]) angebahnt rch deren Verwendung die Zahl der Grubengasexplosionen hlengruben sich erheblich vermindert hat, besonders seit 1889 die Anwendung des Schwarzpulvers und teilweise glycerinreichen Dynamite in den Kohlengruben von den ɜrboten wurde. *O. H.*

er. Zur Richtigstellung[3]). — Gegenüber einer Bemer- Vill[4]) weist Vf. nach, daß die im Bernoullianum zu Basel Proben Schönbeinscher *Schießbaumwolle* aus dem Jahre und ihre Explosionskraft völlig bewahrt haben. *O. H.*

Knecht. Über ein labiles Nitrat der Cellulose[5]). — llgarn 2 Min. lang in HNO_3 vom spez. Gew. 1,415 ein- ausgepreßt und über CaO getrocknet wird, so resultiert *ılosenitrat*, $C_6H_{10}O_5$, HNO_3, das an feuchter Luft raucht sofort in HNO_3 und eine Cellulose zersetzt wird, welche Proz. W. mehr enthält als die ursprüngliche. Beim Er-

268—298; vgl. auch diesen JB., S. 7. — [2]) JB. f. 1873, S. 1031. 074—1076. — [4]) In dem vorstehend referierten Vortrag. — -552.

wärmen des Nitrates im luftverd. Raum auf 100° entweichen r
Dämpfe, und Oxycellulose bleibt zurück. Wird das Garn nacl
Herausnehmen aus der HNO_3 alsbald mit W. gewaschen, so l
13 Proz. seiner Länge eingebüßt und die Eigenschaften merceri
Baumwolle angenommen, besteht danach wahrscheinlich aus Cel
hydrat. O.

H. von Mosenthal. Beobachtungen an Baumwolle und nit
Baumwolle[1]). — Sie betreffen hauptsächlich die anatomische Str
Die *Baumwollfaser* ist eine lange, an einzelnen Stellen gedrehte
außen und innen von einer Cuticula begrenzt. Die zwischen
Häuten liegende *Intercuticularsubstanz* macht nach dem Vf. mind
90 Proz. der Faser aus. Sie besteht aus rundlichen Körnchen von
1 μ Durchmesser und löst sich schneller in Kupferoxydammoni
die Cuticula. Letztere ist mit zahlreichen feinen *Poren* versehen
durch beim Färben die Farbstoffe eindringen. Die einzelne Baur
faser zeigt keine Kapillaritätswirkung; nur mehrere nebenei
liegende Fasern saugen Fl. auf, die erst zwischen den Fasern aufstei
dann durch die Poren ins Innere gelangt. Die Farbenerscheinung
Fasern im polarisierten Licht haben in ungleicher Spannung de
schiedenen Schichten ihren Grund; beim Nitrieren gleicht sich die
nung aus, und die Polarisationserscheinungen verschwinden. Die
cuticularkörnchen werden durch das Nitrieren nicht sichtlich verä
Durch Lsg. der Baumwollfaser in $ZnCl_2$ mit oder ohne HCl-Zusatz
die organische Struktur vollständig zerstört. Aus Cuprammoni
zurückgewonnene Baumwolle läßt dagegen noch Körnchen sowie
culareste mit Poren erkennen. Benutzt man zum Neutralisiere
ammoniakalischen Cu-Lsg. HCl, so sind die Körnchen häufig i
weiße kristallinische Masse von CuCl eingebettet, welche wahrsch
Gilson[2]) zu der Annahme kristallisierter Cellulose verführte; b
Anwendung von Essigsäure entsteht nichts Kristallinisches. — A
scheint das einzige Lösungsmittel zu sein, das alle nietrierte Baur
ohne Unterschied auflöst. Die anderen Lösungsmittel haben einen
wählenden Charakter. In einer Tabelle stellt Vf. sämtliche Lö
mittel zusammen, die für Nitrocellulose in Patentschriften vorgesc
worden sind. Wenn man die filtrierte Lsg. von Schießbaumwolle au
Glasplatte verdunsten läßt, so erscheint die zurückbleibende Haut
dem Mikroskop körnig; auch Cuticulafragmente lassen sich noch
scheiden. Durch ein *Pasteurfilter* gehen letztere nicht, wohl ab
Körner. Durch Fällung einer Schießbaumwollelsg. mit W. entste
faseriger Niederschlag; er besteht aus einem Filz von Cuticulafragm
worin die Körner hängen. War die Lsg. aber durch ein Pasteu
gegangen, so ist der Niederschlag feinpulverig. Ob die Lsgg. der nitr
Baumwolle wahre, oder kolloidale Lsgg., oder nur Suspensionen
Teilchen sind, ist noch unentschieden. Doch ist es dem Vf. nac
lich gelungen, eine Acetonlsg. nitrierter Baumwolle teilweise
Pergamentpapier diffundieren zu lassen, was für die Annahme sp
daß die Schießbaumwolle wenigstens zum Teil in wahrer Lsg. vorh
ist. — Eine längere Diskussion zu dem Vortrage drehte sich haup

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 32, 292—298. — [2]) JB. f. 1893, S. 881.

gleichfalls noch unentschiedene Frage, ob nitrierte Baum-emenge verschiedener stöchiometrisch zusammengesetzter en ist, oder ob der Nitrierungsprozeß kontinuierlich verläuft.

O. H.

gnon. Über die optische Aktivität der Cellulose und ihrer [1]). — Die angewandte Nitrocellulose, deren Darst. Vf. ge-ibt, war *Dinitrooxycellulose*, $C_{24}H_{32}(NO_2)_8O_{21} = 3\,C_6H_8$ $C_6H_8(NO_2)_2O_6$, vom Entflammungspunkt 214 bis 215°. 5 Minuten lang mit angesäuerter Lsg. von NH_4SO_4 ge-isgewaschen war, gab sie klare Lsgg. 100 g Aceton lösten cm Alkoholäthermischung (nach gleichen Voll.) 1,716 g. In . war $[\alpha]_j = 19{,}3°$, in Aceton 21,1°. Versuche mit *Thio-*ferten kein sicheres Resultat, weil es nicht gelang, genügend Lsgg. zu erhalten. *O. H.*

oschnikow und M. Borissow. Zersetzung der Nitro-terhalb ihrer Entflammungstemperatur (vorläufige Mit- Das Studium der Zers. der *Nitrocellulose* bei unterhalb mungstemperatur gelegenen Temperaturen bietet ein großes il man dabei ihre chemische Beständigkeit bestimmen kann. Mittasch[5]) beschäftigten sich schon mit der Frage. Ville e Zers. einer Nitrocellulose mit 12,75 Proz. N die Gleichung $(NO_2)_5O_{10} = C_{10}H_3NO_8 + 4\,NO + 6\,H_2O + 2\,CO$, oder $H_{30}(NO_2)_{10}O_{20} = C_{20}H_6N_2O_{16} + 8\,NO + 12\,H_2O + 4\,CO$. n bei 150° und niedrigerer Temperatur und verfolgten be-ildung der gasförmigen Prodd. Sie fanden für Nitrocellulose roz. N (unl. Pyroxylin) die Zers. nach der Rk.: $C_{24}H_{29,31}$ $= C_{20,14}H_{8,27}N_4O_{22,55} + 2{,}58\,NO + 1{,}88\,CO_2 + 1{,}981\,CO$ $10{,}52\,H_2O$, für Nitrocellulose mit 12 Proz. N nach der Rk.: $_2)_{9,28}O_{10,72} = C_{29,82}H_{4,8}N_{2,76}O_{19,5} + 1{,}52\,NO + 1{,}42\,CO_2$ $+ 2{,}50\,N_2 + 12{,}96\,H_2O$. Die Versuche wurden sowohl beim ler Nitrocellulose mit Sand als auch ohne Sand ausgeführt. Falle verliefen sie viel schneller und vollständiger. Bei 135° ers. viel langsamer. Bei 137 bis 138° scheint die Temperatur i der die Nitrocellulose gegen Erwärmen wenig beständig ativ unterscheiden sich die Zersetzungsprodd. bei 135° nen bei 150°, nur ihr Verhältnis wird ein anderes. *Lw.*

gmann und A. Junk. Zur Prüfung der Stabilität von [6]). — Mittels eines einfachen und praktischen Apparates ff. die Menge der Stickstoffoxyde, welche aus je 2 g der *olle* bei 1 stündigem und 2 stündigem Erwärmen auf 132° Die entwickelten nitrosen Dämpfe werden von W. auf-omit nach Schluß des Erhitzens auch die Proberöhre aus- In einem gemessenen Teile der filtrierten Fl. wird nach mann (Schloesing) das daraus zu entwickelnde NO be- gute Schießwolle soll bei 2 stündigem Erhitzen nicht mehr

---

oc. chim. [3] 31, 105—108; vgl. Béchamp und Levallois, . 340. — [2]) Cross usw., JB. f. 1893, S. 883. — [3]) J. russ. phys.-, 836—841. — [4]) Daselbst 35, 153. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. f. 1903, S. 1018. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 982—985; 074—1077. Vgl. auch Sy und Mittasch, JB. f. 1903, S. 1018.

als 2,5 ccm für das Gramm abspalten; für Kollodiumwollen kann
Grenze auf 2 ccm herabgesetzt werden. Zusätze, wie W., Na
$CaCO_3$ u. dgl. beeinflussen die Ergebnisse der Stickoxydabspal
methode insofern, als sie einen mehr oder weniger zerset
beschleunigenden oder -verzögernden Einfluß ausüben. Ausziehe
Nitrocellulose mit A. ist ein ausgezeichnetes Mittel für ihre Rein
Bei längerem Erhitzen von Schießwollen auf 132° nimmt ihre L
keit in Ä.-A. erheblich zu. O

C. Haeussermann. Zur Kenntnis der Nitrocellulose. II[1]). -
dem Destillat, welches beim Kochen von *Nitrocellulose* mit Alka
entsteht[2]), wurde eine bei 60 bis 80° sd. Verb. abgeschieden; sie
das *Oxim* eines *Aldehyds* oder *Ketons* zu sein. O

Johannes Selwig in Firma Selwig und Lange in Braunsc
Verfahren zum schnellen Entsäuern und Stabilisieren von Schieß
wolle, Kollodiumwolle u. dgl. [D. R.-P. Nr. 150319][3]). — *Schieß
wolle, Kollodiumwolle, nitrierte Cellulose, nitrierte Stärke usw.* wer
Centrifugen einem Dämpfprozeß unterworfen.

L. Pillion in Dijon. Verfahren zur Herstellung von unen
lichem bzw. schwer entzündlichem Celluloid. [D. R.-P. Nr. 140
— Man mischt die Nitrocellulosecamphermischung oder das
Celluloid unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln mit einem
mehreren Alkylestern der Kieselsäure und trocknet die Mischung.

J. D. Kestner jr. in Walterhausen i. Th. Verfahren zu
bereitung von Celluloid für die Bemalung. [D. R.-P. Nr. 155117
Die zu bemalende Fläche wird mit einem Lack, der durch Auflös
Wachs in einer ätherischen Kollodiumlsg. hergestellt wird, ohn
heriges Anrauhen der Fläche überzogen.

H. Flemming. Löslichkeit des Celluloids[6]). — Dichlor
löst bei 140° große Mengen Celluloid auf, das dabei teilweise de
wird. O

L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Hers
hornartiger Produkte. [D. R.-P. Nr. 151918][7]). — In dem Ver
des Patentes Nr. 145106[8]), nach welchem zur Gewinnung horn
Prodd. *Acetylcellulose* mit Phenolen verschmolzen wird, soll die Mi
der Bestandteile nunmehr unter Mithilfe eines Lösungsmittels er

L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Hers
hornartiger Produkte. [D. R.-P. Nr. 152111][9]). — Ein Gemen
Acetylcellulose und Chloralhydrat wird bei mäßiger Wärme einem
Druck ausgesetzt.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Ell
Verfahren zur Darstellung eines alkohollöslichen Acetylderivat
Cellulose. [D. R.-P. Nr. 153350][10]). — Man erhält ein alkohollö
Acetylderivat der Cellulose, wenn man Hydrocellulose der Einw. von
säureanhydrid in Ggw. größerer Mengen konz. H_2SO_4 unterwirf

[1]) Ber. 37, 1624—1625. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1017. — [3]) P
25, 708. — [4]) Daselbst, S. 585. — [5]) Daselbst, S. 1720. — [6]) Chemi
28, 213—214. — [7]) Patentbl. 25, 1506. — [8]) Daselbst 24, 1737. — [9])
25, 1062. — [10]) Daselbst, S. 1269.

uido Henckel von Donnersmark in Neudeck, O.-S.
Herstellung von künstlichen Fäden aus Viscose. [D. R.-P.
. — Die *Viscosefäden* werden nach der Behandlung mit
en einer solchen mit einer geeigneten Metallsalzlsg. zu
nterworfen, um die Schwefelammoniumverbb. umzusetzen
die klebrige Beschaffenheit zu benehmen. — Nach einem
können die Metallsalzlsgg. auch mit dem Ammoniumsalz
endet werden. *Sd.*

Amine.

nfeld in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Nitro-
lenwasserstoffen. [D. R.-P. Nr. 147 943][3]). — Man unter-
. von Cu-Salzen der Nitro- oder Amidocarbonsäuren der
So dürfte sich *Äthylendiamin* aus Glycocollkupfer nach
chung bilden: $(NH_2 . CH_2 . COO)_2Cu = Cu + 2 CO_2$
$CH_2 . NH_2$. *Oett.*

ke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.
elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe.
48 054][4]). — Man elektrolysiert entweder die Konden-
on aliphatischen Aldehyden mit NH_3 (z. B. Hexamethylen-
mmoniakalischer oder neutraler Lsg., oder die Gemische
nit NH_3 oder NH_3-Salzen. *Oett.*

Beiträge zur Polymorphie in der Reihe der Chloro-
-stannate[5]). — In Fortsetzung einer früheren Unter-
röffentlicht Vf. neue Reihen kristallographischer Beob-
hier nur in kurzem Auszuge wiedergegeben werden
bezüglich deren Diskussion auf das Original verwiesen
Propylaminzinnchlorid $SnCl_6(NH_3 . C_3H_7)_2$. Dimorph.
früher beschrieben. 2. Modifikation entsteht bei 194°
und verwandelt sich bei 177° plötzlich in diese zurück;
neinlich hexagonal (ditrigonal skalenoëdrisch), isomorph
nplatinchlorid. Propylaminplatinchlorid liefert beim Er-
Smp. keine 2. Modifikation. — *n-Butylaminplatinchlorid*
$H_9)_2$, rhombisch bipyramidal 1,1171 : 1 : 0,665 95. $D.^{18}$
Butylaminzinnchlorid $SnCl_6(NH_3 . C_4H_9)_2$, isomorph mit
,1305 : 1 : 0,6758; große, säulenförmige Kristalle, sehr
paltbar nach dem Brachypinakoid; schwache negative
g. $D.^{18}$ 1,656. Beide Butylaminsalze lieferten beim Er-
. Modifikation. — *Diäthylaminplatinchlorid* $PtCl_6(NH_2$
aus der früher beschriebenen 1. Modifikation entsteht
2. Modifikation, die sich bei 108 bis 111° wieder in die
rwandelt. — *Diäthylaminzinnchlorid*, $SnCl_6(NH_2 . C_2H_5$
rph mit der Pt-Verb. 1. Modifikation. $D.^{20}$ 1,68. Dicke,
len, 0,9181 : 1 : 0,8504; $\beta = 93° 14'$. Sehr vollkommene

. 25, 1167. — [2]) Daselbst, S. 1450: D. R.-P. Nr. 153 817. —
174. — [4]) Daselbst, S. 204. — [5]) Zeitschr. Krist. 39, 49—78.
6, 321—385.

Spaltbarkeit nach $\{\bar{1}01\}$; ziemlich stark doppelbrechend. 2. Modi
entsteht bei 146° aus der ersten unter starkem Sinken der
brechung; bei 110° geht die Umwandlung rückwärts. — *Äthyliso*
aminplatinchlorid, $PtCl_6(NH_2 . C_2H_5 . C_3H_7)_2$, gemessen von Le
D.[15] 1,885. Monoklin prismatisch 1,359 : 1 : 2,031; $\beta = 96°$
Dipropylaminplatinchlorid $PtCl_6(NH_2 . C_3H_7 . C_3H_7)_2$. Die frü
schriebene 1. Modifikation geht bei 89° in eine ebenfalls optisc
achsige 2. Modifikation mit geringerer Doppelbrechung und
optischer Orientierung über. — *Propylisopropylaminplatinchlorid*
$(NH_2 . C_3H_7 . C_3H_7)_2$, monokline Tafeln, 2,5693 : 1,9155; $\beta =$
vollkommen spaltbar nach der basischen Endfläche. 2. Modi
siehe die frühere Mitteilung. — *Äthylaktivamylaminplatinchlorid*
$(NH_2 . C_2H_5 . C_5H_{11})_2$, monoklin sphenoidisch, 1,0618 : 1 :
$\beta = 89° 53'$. Dicke Tafeln; bleibt bis zum Smp. beständig.
propylisobutylaminplatinchlorid $PtCl_6(NH_2 . C_3H_7 . C_4H_9)_2$, D.
tetragonal, $a : c = 1 : 0,927$, positive Doppelbrechung; keine
Modifikation. — *Diisobutylaminplatinchlorid* $PtCl_6(NH_2 . C_4H_9 .$
D.[15] 1,62. Monoklin prismatisch, 0,9895 : 1 : 2,5684, $\beta = 91° 51$
vollkommen spaltbar nach $\{101\}$. — *Methyldiäthylaminplatinchlori*
$(NH.CH_3.C_2H_5.C_2H_5)_2$. Zu den bereits bekannten kommt eine 3
fikation. Die erste Modifikation wandelt sich bei 62° plötzlich
zweite schwach doppelbrechende Modifikation um; bei 122° wer
Kristallblättchen isotrop (kubisch) und bleiben so bis zum Sm
die mittlere der drei enantiotropen Modifikationen identisch
bereits beschriebenen 2. Modifikation[2]) ist, konnte nicht sich
gestellt werden. — *Propyldiisobutylaminplatinchlorid* $PtCl_6(N$
$. C_4H_9 . C_4H_9)_2$. 1. Modifikation. D. 1,535, monoklin prismatisch,
: 1 : 2,7425, $\beta = 90° 15'$, positive Doppelbrechung. 2. Modifi
D. 1,580, monoklin prismatisch 0,9248 : 1 : 0,8167, $\beta = 93° 48'$;
Diamantglanz. Bei freiwilliger Verdunstung der Lsg. scheidet si
die 1., bald die 2. Modifikation aus, manchmal beide; bei lan
Abkühlung w. Lsgg. bildet sich die 1. Modifikation. — *Triprop*
platinchlorid $PtCl_6(N.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$. Trimorph. 1. und 2
fikation wurden früher beschrieben; die 3. ist tetragonal, optisch
Bei 59° geht 1 in 2 über, bei 142° 2 in 3; beim Abkühlen fin
Umgekehrte statt. — *Tetraäthylammoniumzinnchlorid* $SnCl_6[N(C$
Dimorph. 1. Modifikation. D. 1,483; monokline Pseudooktaëde
deren Flächen Spaltbarkeit herrscht. 2. Modifikation kubisch,
beim Erwärmen der 1. und verwandelt sich beim Abkühlen i
zurück. — *Tetrapropylammoniumplatinchlorid* $PtCl_6[N(C_3H_7)_4]_2$,
früher beschrieben, polymorph. 1. Modifikation kristallisiert bei Z
temperatur. D. 1,515. Triklin pinakoidal mit pseudoreguläre
bitus. 1,0095 : 1 : 1,0198; $\alpha = 93° 4'$, $\beta = 90° 16'$, $\gamma =$
2. Modifikation, aus heißer wäss. Lsg. zwischen 30 und 100°, rho
bipyramidal 0,7771 : 1 : 1,7820. Die dünnen Tafeln gehen rasch
1. Modifikation über. — *Tetrapropylammoniumzinnchlorid* Sn
$(C_3H_7)_4]_2$. 1. Modifikation, isomorph mit der 1. Modifikation
Salzes, entsteht beim Verdunsten schwach saurer Lsg. bei Z

[1]) Vgl. JB. f. 1897, S. 133. — [2]) Hiortdahl, JB. f. 1882, S. 4

²⁰ 1,548. Die 2. Modifikation ist ebenfalls mit der 2. des rph; sie bildet sich bei langsamem Abkühlen einer heiß wach salzsauren Lsg. Ziemlich vollkommene Spaltbar-Basis; D.[20] 1,314. Bei mäßigem Erhitzen geht die 2. eine 3. kubische über, die sich beim Abkühlen in die ndelt. — Eine nähere Untersuchung der Umwandlungen *lammoniumplatinchlorids* ergab außer den beiden vor- 2 weitere Modifikationen. Es existieren deren also 4, ifikation von — 10 bis + 30°; 2. Modifikation von 30 odifikation optisch zweiachsig, entsteht aus der 1. bei . bei 117° und verwandelt sich bei 201° in die 4. iso-ion. *O. H.*

Die Pikrolonate einiger physiologisch wichtiger Verbin-f. untersuchte die Verbb. der Pikrolonsäure mit einigen *tamethylendiaminpikrolonat* $C_5H_{10}(NH_2)_2$, 2 $C_{10}H_8N_4O_5$, nat mit wäss. Pikrolonsäure oder aus der alkoh. Lsg. mit alkoh. Pikrolonsäure. Orangegelbe Täfelchen und h bei 220° bräunen und bei 250° zers. 1 Tl. löst sich . von 16° und in 357 Tln. sd. W., ferner in 5952 Tln. 475 Tln. sd. A. — 2. *Tetramethylendiaminpikrolonat* $C_{10}H_8N_4O_5$, feine gelbe Nadeln, l. in 13 157 Tln. kaltem l. W., l. in 17 857 Tln. kaltem und in 954 Tln. sd. A.; 3°. — 3. *Methylaminpikrolonat* CH_3NH_2, 2 $C_{10}H_8N_4O_5$ [2]), n, die sich bei 244° zers., l. in 1073 Tln. kaltem und W., in 4717 Tln. kaltem und 133 Tln. sd. A. — 4. *Di-lonat* $(CH_3)_2NH$, $C_{10}H_8N_4O_5$, hellgelbe Nadeln, zers. bei Tln. kaltem und in 33 Tln. sd. W., in 853 Tln. kaltem 1. sd. A. — 5. *Trimethylaminpikrolonat* [3]) $(CH_3)_3N$, ombische Täfelchen, zers. sich bei 250 bis 252°, l. in m und 166 Tln. sd. W., in 794 Tln. kaltem und 223 Tln. *ylaminpikrolonat* $C_2H_5NH_2$, $C_{10}H_8N_4O_5$, feine, blaßgelbe ich bei 220° bräunen und bei 244° zers., l. in 3846 Tln. 93 Tln. sd. W., in 1700 Tln. kaltem und 76 Tln. sd. A. *inpikrolonat* $(C_2H_5)_2NH$, $C_{10}H_8N_4O_5$, zers. sich bei 260°. drochlorid dargestellte Salz löst sich in 3788 Tln. kaltem sd. W., sowie in 2941 Tln. kaltem und 213 Tln. sd. A.; nat dargestellt, löst es sich in 1984 Tln. kaltem und ., in 2193 Tln. kaltem und 297 Tln. sd. A. — 8. *Tri-nat* $(C_2H_5)_3N$, $C_{10}H_8N_4O_5$, zeisiggelbe Kristalle, zers. . in 536 Tln. kaltem und 63 Tln. sd. W., in 494 Tln. Tln. sd. A. — 9. *Betaïnpikrolonat* $HO_2C.CH_2N(CH_3)_3$, ne Nadeln, ll. in W. und A.; aus dem Chlorhydrat dar-sich bei 200°, aus dem Carbonat bei 192°. — 10. *Cho-* $H_2OH.CH_2.N(CH_3)_3.C_{10}H_7N_4O_5 + H_2O$, Smp. 158°, 41 bis 245°, ll. in W., l. in A. — 11. *Neurinpikrolonat*

physiol. Chem. **43**, 305—315. — [2]) Diese Formel gibt Vf. tgeteilte N-Bestimmung verträgt sich aber ebensogut mit der en Formel CH_3NH_2, $C_{10}H_8N_4O_5$. *O. H.* — [3]) Vgl. Knorr Ber. **32**, 741; JB. f. 1899, S. 2380.

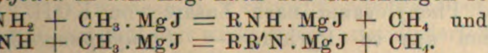
wurde nicht rein erhalten; es zers. sich bei 233° und ist wl. in A. — 12. *Lysinpikrolonat* $C_6H_{16}N_2O_2$, $C_{10}H_8N_4O_5$, zers. sich bis 252°; sll. in W., l. in A.

Fréd. Swarts. Über einige Amine mit fluorhaltigem radikal. 1. und 2. Mitteilung[1]). — Das Bromdifluoräthan .CH_2Br verhält sich bei vielen Rkk. als Bromid des Difluoräth F-Atome sind nur wenig beweglich; die Reaktionsfähigkeit d konzentriert sich auf das Br. Wenn 1 Mol. des Bromids mit NH_3 in konz. alkoh. Lsg. 3 Tage lang auf 125 bis 145° erhit so entstehen Difluoräthylamin und Tetrafluordiäthylamin. *Diflu amin* $CHF_2.CH_2.NH_2$ ist eine sehr bewegliche, farblose Fl., we 67,8° sd. und bei — 78° nicht fest wird; $D.^{11,9} = 1{,}17576$; $n_{H\alpha}^{11,9}$ 1 $K = 0{,}0000334$. Es zieht CO_2 aus der Luft an und mischt W. in jedem Verhältnis. Das *Hydrochlorid* $C_2H_3F_2NH_3Cl$ bild zerfließliche Kristalle, Smp. 183°, ll. in W. und sd. A., fast un *Platinsalz*, braune ll. Kristalle. *Sulfat* $(C_2H_3F_2NH_3)_2SO_4$, tafel Kristalle, ll. in W. und A. *Oxalat* $(C_2H_3F_2NH_3)_2C_2O_4$, ll. K Mit Chlorameisensäureester reagiert das Difluoräthylamin in wä alkoh. Lsg. unter Bildung von *Difluoräthylurethan* $CHF_2.C$.$CO_2C_2H_5$, weiße Blättchen aus P. Ä., Smp. 37,6°, unl. in W., und Ä. Mittels HNO_3 wurde daraus *Difluoräthylnitramin* CH .$NHNO_2$ bereitet, Kristalle, Smp. 22,4°, $Sdp._{12}$ 111 bis 112°, zi in W. Das Na-Salz des Nitramins $NaC_2H_3F_2N_2O_2$ wird au Lsg. in Essigäther durch Ä. in seideglänzenden Nadeln gefällt ll. in A., unl. in Ä. Das *Ammoniumsalz* $NH_4C_2H_3F_2N_2O_2$ bil deln aus A., Smp. 91°, sll. in W. — Das *Tetrafluordiäthylamin* .$CH_2)_2NH$ ist eine farblose, nach Acetamid riechende Fl., Sdp. $D.^{16,5} = 1{,}30412$, $n_{H\alpha}^{16,5} = 1{,}34904$, $K = 1{,}505 \cdot 10^{-8}$. Sehr s Basis, ohne Wirkung auf die Indicatoren; 1 Tl. Amin l. sich b in 11,34 Tln. W. Das *Hydrochlorid* $C_4H_6F_4NH_2Cl$ bildet Nad A., Smp. 171°, ll. in W. und A. Die wäss. Lsg. ist stark hyd und verliert beim Kochen Amin. *Sulfat* $(C_4H_6F_4NH_2)_2SO_4$, ll. in W., weniger in A. *Oxalat*, Kristalle, unl. in A., wl. in W. HNO_2 wird das sekundäre Amin in *Tetrafluordiäthylnitrosamin* (C N.NO übergeführt, blaßgelbe Fl., $Sdp._{755}$ 178,6°, $D.^{16,5}$ 1,4490. – man das Bromdifluoräthan mit alkoh. NH_3 auf 160 bis 170° er nimmt der A. an der Rk. Teil, und es entsteht neben Difluorät und Tetrafluordiäthylamin *Tetrafluortriäthylamin* $C_2H_5.N(CH_2.$ außerdem bilden sich erhebliche Mengen von Äthyläther. Te triäthylamin ist eine farblose Fl. von chloracetalartigem Geruch, 137°, $D.^{16}$ 1,4941, swl. in W. und von sehr geringer Basicitä *H Cl-Salz* kann nur durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. d erhalten werden; es kristallisiert aus A. in zerfließlichen Nadeln sll. in W. und A. — Erhitzt man die Hydrobromide oder -chlor Difluoräthylamin oder Tetrafluordiäthylamin mit A. auf 150 b so entstehen gleichfalls Äthyläther und Tetrafluortriäthylami Ätherbildung hat in einer Hydrolyse der Halogenwasserstoffsal Grund, ist also eine Wirkung frei gewordener HBr oder HCl.

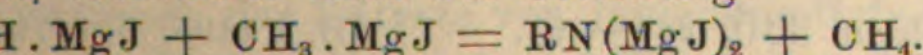
[1]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 762—801, 955—969.

ıry. Über das Kohlenstoff-Stickstoffsystem –C=N– mit ng [1]). — Vf. bespricht in einer theoretischen Abhand- alischen und chemischen Eigenschaften der *Alkylimine lehyde* und behält sich die Veröffentlichung des experi- vor. 1. Die Reduktion der Imine $C_mH_{2m}:N.C_nH_{2n+1}$ Aminen $C_mH_{2m+1}.NH.C_nH_{2n+1}$ geschieht am besten nit Al-Amalgam und empfiehlt sich als Darstellungs- kundäre Amine. 2. Die Imine vereinigen sich wie die mit $NaHSO_3$ zu Verbb. von der Formel $R.CH(SO_3Na)$ sind kristallinische Nadeln oder Blättchen, in W. wl. Säuren oder Basen in ihre Stammverbb. spaltbar. So *Isoamylönanthylidenimin* eine in perlmutterglänzenden stallisierende, swl. Verb. von der Formel $C_6H_{13}.CH$ $_5H_{11}$. 3. Cyanwasserstoffgas addiert sich zu den Iminen ffbindung. Äthyläthylidenimin gibt mit HCN *α-Cyan-* $_3.CH(CN).NH.C_2H_5$, Sdp. 153 bis 154°; Propylpro- t *α-Cyandipropylamin* $C_2H_5.CH(CN).NH.C_3H_7$, Sdp. nd Isobutyläthylidenimin liefert *Isobutyl-α-cyanäthyl-* CN)$.NH.C_4H_9$, Sdp. 168 bis 169°. Die nämlichen n entstehen auch bei der Einw. der primären Amine lrine der Aldehyde, sowie bei der Rk. der Aldehyde auf le der primären Amine. Durch Behandlung mit Säuren nierten Basen in die betreffenden Carbonsäuren über- ndiäthylamin z. B. gibt *α-Äthylamidopropionsäure* CH_3 $.CO_2H$. Alkalien dagegen spalten die Nitrilimine in ıten HCN, Amin und Aldehyd. — Dimethylamin reagiert stoff und Methylaldehyd analog den primären Aminen eichgültig in welcher Reihenfolge man die drei Stoffe ken läßt, jedesmal *Cyantrimethylamin* $(CH_3)_2N.CH_2$ °. Wird statt des Methylaldehyds Äthylaldehyd an- steht *α-Cyanäthyldimethylamin* $CH_3.CH(CN).N(CH_3)_2$, mit Aceton *α-Cyanisopropyldimethylamin* $(CH_3)_2C(CN)$ 152°. *O. H.*

eph Sudborough und Harold Hibbert. Unter- primären, sekundären und tertiären Aminen [2]). — at gezeigt [3]), daß primäre und sekundäre Amine mit *ljodid* in äth. Lsg. nach den Gleichungen reagieren:


$H_2 + CH_3.MgJ = RNH.MgJ + CH_4$ und
$NH + CH_3.MgJ = RR'N.MgJ + CH_4$.

ı ein primäres Amin mit einer Lsg. von $CH_3.MgJ$ in mmenbringt, so geht in der Kälte die Rk. quantitativ ichung vor sich; beim Erhitzen wird aber ein 2. Mol. ıt, vermutlich nach der Gleichung:


$I.MgJ + CH_3.MgJ = RN(MgJ)_2 + CH_4$.

e liefern auch in der Hitze nur 1 Mol. CH_4 und tertiäre Grignards Reagens überhaupt kein Gas. *O. H.*

. chim. Pays-Bas 23, 401—412; Belg. Acad. Bull. 1904, ere Arbeiten des Vfs. hierüber s. JB. f. 1893, S. 914; f. 1895, — [2]) Chem. News 90, 31. — [3]) Compt. rend. 136, 758; 03.

Hans Euler. Zur Kenntnis der aliphatischen Amine[1]) von Gabriel[2]) entdeckte *Vinylamin* ist, wie Marckwald richtiger als *Äthylenimin* zu formulieren. Mit 1 Mol. HNO_2 es kein Gas, bildet aber auch keine Nitrosoverb. Mit 2 Mo entbindet es 2 Vol. N_2 auf 1 Vol. NO; die Geschwindigkeit einer monomol. Rk. Vf. nimmt an, daß sich zunächst Äthyleni oder auch durch Aufnahme von W. Hydroxyäthylaminnitrit b welches sich HNO_2 — im 2. Falle unter Austritt von W. — anla so entstandene unbeständige Mol. $CH_2(OH).CH_2.NH_2(NO).C$ sich in Glycol, N_2 und HNO_2, und letztere zerfällt auf bekan weiter: $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$. — Das Methylam sich ähnlich. Mit 1 Mol. HNO_2 bildet es ein beständiges *Me nitrit* $CH_3.NH_3ONO$ in wasserhellen, zerfließlichen Kristall ein 2. Mol. HNO_2 wird es bei 40° langsam in Methylalkohol, N und NO ($^2/_3$ Vol.) zers. Wahrscheinlich entsteht als Zwische Verb. $CH_3.NH_2(NO).ONO$. Vf. zeigt noch, daß durch Anna loger Zwischenprodd. die Rkk. des NH_3, primärer, sekundäre tiärer Amine mit HNO_2 sich unter den gleichen Gesichtspunk lassen, und daß seine Resultate mit den physik.-chem. Unters von Arndt[4]) und Blanchard[5]) über die Zers. des NH_4NO_2 stimmen.

J. Gadamer. Über rechtsdrehendes sekundäres Butyla Vf. hat seine früheren Untersuchungen über Löffelkrautöl[7]) daraus zu gewinnende *d-sekundäre Butylamin*[8]) von W. Urb setzen lassen und schickt dessen Abhandlung einleitende Ben über Ziele und Resultate voraus.

Emil Goecke. Notiz über die Elektrolyse des T ammoniumjodids[10]). — An der Anode und als Bodensatz wu *äthylammoniumtrijodid* $(C_2H_5)_4NJ_3$ gefunden, das bei 138° si bei 143° schm.[11]). Außerdem entstand ein wenig Jodoform du von J auf Oxydationsprodd. des Ausgangsmaterials.

A. Loewy und C. Neuberg. Zur Kenntnis der Diam Schärfer als die bisherigen Methoden[13]) zur Bestimmung de ist nach den Vff. ihre Abscheidung mittels Phenylcyanat al harnstoffe, die quantitativ erfolgt und auch für Harn anwe *Phenylcyanatäthylendiamin* $C_2H_4(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$, aus de chlorid und Phenylcyanat nach Zusatz von KOH. Smp. 2 Kristallisation aus sd. Pyridin. — *Phenylcyanattetramethy* $(CH_2)_4(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$, aus der Base und dem Isocyan Lsg., Smp. 240°, unl. in W., Bzl., Aceton, P. Ä., Essigäther, kaltem A.; l. in Anilin, Nitrobenzol, besonders in heißem Pyridi

---

[1]) Ann. Chem. **330**, 280—291. — [2]) JB. f. 1895, S. 1379. — [3]) S. 1340; Ber. **34**, 3544. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 64. — **41**, 681. — [6]) Arch. Pharm. **242**, 48—51. — [7]) Daselbst **237**, 92; S. 2047. — [8]) Arch. Pharm. **239**, 283; vgl. auch Thomé, JB. f. 19 — [9]) Arch. Pharm. **242**, 51; dieser JB., S. 1198. — [10]) Zeitschr. El **10**, 249. — [11]) Vgl. Weltzien, JB. f. 1853, S. 467; f. 1854, S. 48 S. 524. — [12]) Zeitschr. physiol. Chem. **43**, 355—357. — [13]) Udran Baumann, JB. f. 1889, S. 2179; Brieger und Stadthagen, J S. 2029; f. 1890, S. 2258.

en Nadeln kristallisiert. — *Phenylcyanatpentamethylen-* $_5$(NH.CO.NH.C_6H_5)$_2$, Smp. 207 bis 209°, bildet etwas nen und ist leichter l. in Pyridin als die vorige Verb. — g von *Putrescin* und *Cadaverin* kann mittels der Phenyl-nähernd erfolgen, indem aus der Pyridinlsg. auf Zusatz das Tetramethylenderivat sofort, die Pentamethylenverb. stündigem Stehen ausfällt. — Besonders eignet sich das en zur *Trennung der Diamine von den Aminosäuren*, in-Phenylharnstoffe der ersteren aus alkalischer Lsg., die der nach dem Ansäuern abscheiden. *O. H.*

aun. Überführung von Piperidin in Pentamethylendiamin — Wenn aromatische Acidylderivate cyklischer Basen itzt werden[2]), so spaltet sich der Ring unter Bildung von n- oder Dihalogenverbb. Nach dieser Methode erhielt Vf. iperidin 1,5-Dichlorpentan[3]). Letzteres kann mit Phtal-Pentamethylendiphtalimid übergeführt werden, das durch konz. HCl auf 200° in Phtalsäure und $C_5H_{10}(NH_3Cl)_2$ Man gelangt also auf diesem Wege vom Piperidin mittels rbarer Rkk. zum Pentamethylendiamin, eine Umkehrung burgschen Pyridinsynthese. *Pentamethylendiphtalimid* $_2$:C_6H_4]$_2$ schm. bei 186°. Mit Kalilauge gibt es *Penta-alaminsäure* C_5H_{10}[NH.CO.C_6H_4.CO_2H]$_2$, welche bei 156° abspaltung schm. und sich in das Diphtalimid zurückver-*benzoylcadaverin* C_5H_{10}[NH.CO.C_6H_5]$_2$, Smp. 135°. *Di-'cadaverin* C_5H_{10}[NH.SO_2.C_6H_5]$_2$, Smp. 119°. *O. H.*

S. Faust. Über das Fäulnisgift Sepsin[4]). — Die sehr d umständliche Darst. des Sepsins aus faulender Preßhefe vesentlichen nach dem Verfahren von Bergmann und rg[5]). Vf. verarbeitete nach und nach über 100 kg Hefe m Durchschnitt aus je 5 kg derselben 0,03 g *Sepsinsulfat* H_2SO_4. Dieses bildet eine leichte, voluminöse, aus ver-bestehende weiße Masse ohne scharfen Smp. Beim Er-m Platinblech entwickelt es unangenehm riechende Dämpfe t schwammige Kohle. Das Salz ist in W. sll., in A. wl., ie wäss. Lsg. gibt Fällungen mit Phosphorwolfram- und bdänsäure, dagegen nicht mit Kaliumquecksilberjodid. Die ann an wirksamen Fäulnisflüssigkeiten beobachtete Rot-HNO_3 entsteht mit wirksamem, kristallisiertem Sepsinsulfat Sepsinsulfat wirkt kräftig reduzierend; eine angesäuerte nO$_4$ entfärbt es sofort. Das *freie Sepsin* ist in W. ll. und alkalisch. Intravenöse Injektionen von neutraler Sepsin-n bei Hunden die gleichen Vergiftungserscheinungen her-njektionen der Filtrate von faulender Hefe, faulendem Blut 20 mg Sepsinsulfat, intravenös injiziert, töten einen mittel-innerhalb 3 Stdn. Bei kleineren Dosen tritt rasch Ge-das Gift ein. Freies Sepsin verliert seine Giftigkeit, wenn

7, 3583—3588. — [2]) Daselbst, S. 2812. — [3]) Daselbst, S. 2915. perim. Pathol. u. Pharmakol. 51, 248—269. — [5]) Centralbl. med. 68, S. 497.

seine wäss. Lsg. wiederholt im Vakuumexsiccator bei Zimmertemp eingedunstet wird. Die gleiche Veränderung erleidet die Lsg. d fats bei mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade. Dab steht *Pentamethylendiaminsulfat* $C_5H_{14}N_2$, H_2SO_4. — Zu erwäh endlich noch, daß die Analysen des Sepsinsulfats fast besser zu d dem Vf. gleichfalls diskutierten, aber nicht angenommenen, weg reduzierenden Eigenschaften der Verb. aber vielleicht wahrscheinli um 2 H ärmeren Formel $C_5H_{12}N_2O_2$, H_2SO_4 stimmen. O

Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyd und Ketonen.

H. B. Hill und O. F. Black. Über die Darstellung von iminoäthyläther[1]). — Der *Formiminoäthyläther* hat durch sei wendung bei der Gewinnung von Acetalen nach Claisen[2]) eine g Bedeutung erhalten. Seine Darst. nach Pinners[3]) Methode ist unb namentlich weil sie große Mengen wäss. freier Blausäure erforde hat gefunden, daß der Ä. l. und in guter Ausbeute erhalten kann, wenn man CNH durch Hg-Cyanid ersetzt. Es bildet sich das *Hg-Doppelsalz des Formiminoäthers* $HCl.HN:CH.OC_2H_5$, farblose Platten. Das Salz kann bei der Claisenschen Rk. an des Chlorids direkt angewandt werden. Mit Anilin gibt es Di formanilin (Pinner), Smp. 135 bis 137°.

Ludwig Knorr. Notiz über den Aminoäthyläther[4]). — jetzt unbekannte *Aminoäthyläther* $NH_2.C_2H_4.O.C_2H_5$ ließ sic stellen durch Erhitzen von Chlor- oder Bromäthylamin mit N äthylatlsg. Wasserhelles Öl, Sdp.$_{750}$ 108 bis 109°, ll. in W., A. besitzt starken Aminbasengeruch. *Aurat* $C_4H_{11}ON$, $HAuCl_4$.

Louis Henry. Über Aminoäther $NH_2.CH_2.CH_2(OC_2H_5)$ Der *Aminoäthyläther*, dargestellt von Knorr, siedet bei 108 bi zeigt also denselben Sdp. wie der entsprechende Monochloräthe bespricht verschiedene andere Siedepunktsverhältnisse und Siedep regelmäßigkeiten, die sich beim Vergleich zwischen dem genann und anderen Substitutionsderivaten des Äthans ergeben.

Ludwig Knorr. Synthetische Darstellung des Dimethyl äthyläthers[6]). — Um die sowohl aus Methylmorphimethin a Thebaïn- und Codeïnjodmethylat als Spaltungsprod. erhaltene Ba Sicherheit als Dimethylaminoäthyläther identifizieren zu können, die Base synthetisch dargestellt, und zwar aus Jodäther und Di amin, sowie aus Chloräthyldimethylamin und Natriumäthylat. erhaltene *Dimethylaminoäthyläther* $C_6H_{15}NO$, Sdp.$_{750}$ 120 bis erwies sich identisch mit der auf oben genanntem Wege gewo Base. *Aurat* $C_6H_{15}NO$, $HAuCl_4$, Smp. 85 bis 90°.

E. Fourneau. Über einige Aminoalkohole mit tertiären A funktionen vom Typus $R.C(OH)(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$[7]). — Tiffe

---

[1]) Amer. Chem. J. **31**, 207—209. — [2]) JB. f. 1898, S. 1227; 1010. — [3]) JB. f. 1883, S. 478; Ber. **16**, 354. — [4]) Ber. **37**, 3506—3 [5]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 984—994. — [6]) Ber. **37**, 3504—3505. — [7]) rend. **138**, 766—768.— [8]) Daselbst **134**, 775.

ne vom Typus $R.C(OH)(CH_3).CH_2Cl$ dargestellt. Aus ch die Aminoalkohole durch Einw. von Aminen in Alkohol-en. Die sekundären und tertiären Amine geben dieselben die im letzteren Falle gebildeten Choline bei Behandlung Mol. A. abspalten. Die Aminoalkohole sieden unzersetzt. Glieder sind ll. in W., und zwar leichter in der Kälte W. Ihre Salze kristallisieren schlecht, die der Benzoyl-ie Salze wirken anästhetisierend. *Methyldimethylamino-* $_3)_2.C(OH).CH_2.N(CH_3)_2$, Sdp.$_{48}$ 60°. Benzoylderivat, *hyldimethylaminopropanol*, Sdp.$_{23}$ 57°. *Propyldimethyl-*, Sdp.$_{35}$ 78°. *Isoamyldimethylaminopropanol*, Sdp.$_{24}$ 98°. *aminopropanol* $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).CH_2.N(CH_3)_2$, Sdp.$_{32}$ *Benzyldimethylaminopropanol*, Sdp.$_{24}$ 144°. Die Smpp. der Benzylderivate sämtlicher dieser Alkohole werden *Ht.*

Struve. Cholin in pflanzlichen und tierischen Gebilden [1]). endung der Florenceschen Rk. (Bildung von Jodcholin-Einw. einer konz. Lsg. von Jod in Jodkalium) läßt sich nachweisen. Durch eine Reihe von Versuchen hat Vf. aß Cholin zu den regelmäßigen Bestandteilen der pflanz-rischen Gebilde gehört. Es lassen sich 3 Gruppen des nens aufstellen, nämlich: A. Cholinverbb., ll. in Ä. (Leci-inverbb., l. in W.; C. Cholinverbb. mit Proteïden. Diese meist gleichzeitig auf. Um die letztgenannten nachzu-n die unter A. und B. angeführten Verbb. erst durch t werden. Aus seinen Versuchen zieht Vf. verschiedene Schlußfolgerungen, u. a., daß zur Bildung des Cholins durch Borsäure vertreten werden kann. *Ht.*

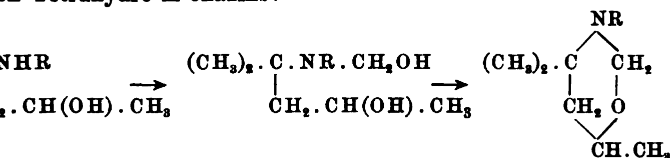
chmidt. Über Cholin, Neurin und verwandte Verbin-Iitteilung [2]). — I. *Vorwort.* Die erste Mitteilung Vfs. eurin und verwandte Verbb. wurde im Jahre 1891 ver-Aus den Untersuchungen ergab sich, daß scheinbar ge-he Verschiedenheiten eine wesentliche Differenz in der edingen. Diese Beobachtungen veranlaßten Vf., weitere nierte Trimethylaminderivate nach dieser Richtung hin zu unterziehen. A. *Methylderivate des Neurins.* Das bildet sich in nur ganz geringer Menge bei Einw. von d auf Trimethylamin. In viel beträchtlicherer Menge *thyl-* und *Trimethylneurin* bei Anwendung von Isobutylen-omid. Die physiologische Untersuchung ergab, daß durch er Methylgruppen in die Seitenkette des Neurins eine und zugleich eine Verschiebung der Giftwirkung des-unden hat. Die oben genannte Bildungsweise der Methyl-f eine sekundäre Rk. zurückzuführen, indem zunächst lene entstehen, welche dann addierend auf Trimethylamin se Additionsfähigkeit kommt aber nur den Bromiden zu, ppe $-CH_2Br$ enthalten. Unter den Dibromiden addieren

em. **330**, 274—279. — [2]) Daselbst **337**, 37—121. — [3]) JB. f.

sich direkt nur Äthylen- und Trimethylenbromid, welche zweimal die Gruppe $-CH_2Br$ enthalten, und zwar mit 1 und mit 2 Moll. Amin. Methylenjodid addiert glatt nur 1 Mol. Trimethylamin. Bei den Dibrom- und Dichlorhydrinen ist das Verhalten ähnlich wie bei den Alkylenbromiden. Tribromhydrin reagiert, indem zunächst HBr abgespalten wird, als Bromallylbromid. B. *Muscarine.* Wie in chemischer Hinsicht zeigen Isomuscarin und Pseudomuscarin auch in der physiologischen Wirkung eine nicht unbedeutende Differenz. Wider Erwarten ist dies auch bei dem Pilzmuscarin und Cholinmuscarin der Fall. Bei Homomuscarin zeigte sich, infolge Verlängerung der Seitenkette, eine bedeutende Abschwächung der Giftwirkung. C. *Cholin.* Das niedrigere Homologe des Cholins, *Formocholin*, $(CH_3)_3N(OH).CH_2.OH$, wurde dargestellt und als Äther untersucht und mit den Äthern des Cholins verglichen. Durch den Eintritt der Äthylgruppe in Cholin wird die toxische Wirkung desselben bedeutend gesteigert. — II. *Cholin.* (Mit Waldemar Wagner.) Brom wirkt auf Cholin bei 120 bis 130° unter Bildung von *Trimethylaminäthylenbromid*, $BrN(CH_3)_3.C_2H_4Br$, ein. Smp. 230°. Eine direkte Überführung des Cholins in Neurin durch konz. H_2SO_4 gelang nicht. Es entsteht eine Verb., die mit der bei Einw. von Silbersulfat auf Trimethylaminäthylenbromid erhaltenen identisch ist (s. unten). $POCl_3$ reagiert auf Cholinchlorid nur unter Ersatz des Hydroxyls durch Cl. Salpetersäure gibt *Nitrosocholin. Pt-Salz*, $[ClN(CH_3)_3.C_2H_4.ONO]_2,PtCl_4$. Die Äther des Cholins wurden durch Einw. von Äthylenbrommethylin bzw. -äthylin auf Trimethylamin gewonnen. *Cholinmethylätherjodid*, $JN(CH_3)_3C_2H_4.OCH_3$, und *-bromid*, Nadeln. *Cholinäthylätherbromid*, Smp. 175°. — III. *Neurin.* (Mit Waldemar Wagner.) Von verd. HNO_3 wird Neurin nicht verändert, von schwefliger Säure in *Taurobetaïn*, $N(CH_3)_3.C_2H_4.OSO_2$, übergeführt. Kleine Kristalle, ll. in W., fast unl. in A. Die Bildung von Isomuscarin bei Einw. von $KMnO_4$ auf Neurin trat nicht ein. Auch die Versuche, dasselbe aus Neurindibromid und Silbernitrat zu gewinnen, versagten. — IV. *Über die Einwirkung von Methylenjodid und -bromid auf Trimethylamin.* (Von F. M. Litterscheid.) In der Kälte bildet sich (bei Anwendung von CH_2J_2) *Jodtrimethylammoniumjodid*, $JN(CH_3)_3CH_2J$, große Tafeln, Smp. 228 bis 229°, in der Wärme bei längerem Erhitzen *Tetramethylammoniumjodid* und Formaldehyd, welche auch bei der Einw. von Trimethylamin auf Jodmethyltrimethylammoniumjodid entstehen. *Brommethyltrimethylammoniumbromid*, $BrN(CH_3)_3.CH_2Br$, spießige Kristalle, Smp. 160°. — V. *Formocholin.* (Von F. M. Litterscheid.) Diese Verb., $OH.N(CH_3)_3.CH_2OH$, entsteht beim Kochen von Jodtrimethylammoniumjodid mit Silberoxyd. Hygroskopische, strahligkristallinische Masse. Die Acetylierung gelang nicht. — VI. *Über das Trimethylaminäthylbromid.* (Von Waldemar Wagner.) Die Verb. liefert bei Red. mit Na-Amalgam nur Trimethylamin, mit Ag-Sulfat *Trimethylamidoäthylschwefelsäure*, $N(CH_3)_3.C_2H_4O.SO_3$, blättrige Kristalle, ll. in W., wl. in A. Mit alkoh. Ag-Nitratlsg. gibt sie ein Nitrat, $NO_3.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2NO_3$. — VII. *Prodd. der Einw. einiger Alkylenbromide auf Trimethylamin.* (Von G. Kleine.) Bei Einw. von Äthylenbromid (2 Moll.) entstehen *Bromäthyltrimethylammoniumbromid, Hexamethyläthylendiamin-*

eurinbromid, *Trimethylaminhydrobromid* und *Dimethylamin-d*. Bei Einw. von Propylenbromid werden u. a. *Propenyltri-oniumbromid* und bei Einw. von Isobutylenbromid *Isocrotyl-imoniumbromid*, $C_4H_7N(CH_3)_3Br$, gewonnen. Das letztere)ibromid und ein Perbromid, welches beim Kochen mit A. *utyltrimethylammoniumbromid*, $C_4H_7Br_2.N(CH_3)_3Br$, liefert. Smp. 145°. Silberoxyd führt diese Verb. in *Bromisocrotyl-imoniumhydroxyd*, $C_4H_6Br.N(CH_3)_3OH$, über. Pseudobutylen-d Amylenbromid (aus tertiärem Amylalkohol) reagieren mit min ähnlich. Es werden beschrieben: *Hexamethylpseudo-ninchlorid*, $C_4H_8[N(CH_3)_3Cl]_2$, *Valeryltrimethylammonium-* $H_9.N(CH_3)_3Cl$, und *Hexamethylamylendiammoniumbromid*, $H_3)_3Br]_2$. — VIII. *Prodd. der Einw. der Propanchlorhydrine thylamin*. (Von Heinrich Hartmann.) α-Monochlorhydrin thylamin liefern *Glyceryltrimethylammoniumchlorid*, $CH_2(OH)$ $CH_2.N(CH_3)_3Cl$, hygroskopische Prismen, dessen chemisches ausführlich beschrieben wird. Aus α-Dichlorhydrin, β-Dibrom-lorhydrin bildet sich als Hauptprod. das früher dargestellte [1]) *nhexamethylammoniumchlorid* (Aposepinchlorid). Allyltri-efert mit Trimethylamin *Monobromallyltrimethylammonium-* $_3H_4Br.N(CH_3)_3Br$, Tafeln. Epichlorhydrin verhält sich wie α-Dichlorhydrin, doch bildet sich hier auch ein Additions-hes Anhydrohomomuscarin [2]) zu sein scheint. *Ht.*

tz Kohn. Über Derivate des Diacetonalkamins. II. Mit- — Bei Einw. von Formaldehyd auf *Diacetonalkamin*, sowie - bzw. *Äthyldiacetonalkamin* bilden sich Derivate des bisher en Tetrahydro-m-oxazins:



ormaldehyd und Diacetonalkamin erhaltene *Base*, $C_7H_{15}ON$, gliche Fl., aminartig riechend, Sdp. 149 bis 152°, zieht CO_2 värmt sich mit W. $C_7H_{15}ON, HCl$, Sirup. *Au-Salz*, Smp. 3°. *Pt-Salz*, Nadeln. *Nitrosoverb.*, $C_7H_{14}O_2N_2$, Fl. Sdp.$_{22-24}$ 1°. *Acetylverb.*, $C_9H_{17}O_2N$, Fl., Sdp. 235 bis 237°. Die aus etonalkamin dargestellte Base, $C_8H_{17}ON$, siedet bei 166 bis *rochlorid*, Sirup. *Au-Salz*, Smp. 120 bis 136°. *Pt-Salz*, sandiges ver. Die beiden genannten Basen liefern mit CH_3J und nach ng des Jodmethylats in das Chlormethylat identische Verbb. $_9H_{20}ONCl, AuCl_3$, Smp. 241°. *Pt-Salz*, $(C_9H_{20}ONCl)_2, PtCl_4$, Schüttelt man Mesityloxyd mit Äthylaminlsg., so bildet sich *onamin*, welches durch Red. in *Äthyldiacetonalkamin*, $C_8H_{19}ON$, Sdp. 189 bis 191°. Mit Formaldehyd gibt es die *Base*,

---

emilowicz, JB. f. 1886, S. 690; Schotten, Diss. Bern, 1892. — l, Ann. Chem. **268**, 157; JB. f. 1892, S. 1132. — [3]) Wien. Akad. 45—484.

$C_9H_{19}ON$, Öl, Sdp. 176 bis 180°. *Hydrochlorid*, Sirup. *Au-Salz*, Smp. 180 bis 182°. *Pt-Salz*, säulenförmige Kristalle. *Pikra* 112 bis 115°. Gibt mit CH_3J dieselbe Verb., welche bei Ei C_2H_5J auf die Base $C_8H_{17}ON$ entsteht. — *Chlormethylat des β- hexylamins. Au-Salz*, $C_7H_{22}ONCl, AuCl_3$, Nadeln, Smp. 106 b *Pt-Salz*, $(C_7H_{22}ONCl)_2, PtCl_4$, blättrige Kristalle.

Moritz Kohn. Über Derivate des Diacetonalkamins. I teilung [1]). — Wie Formaldehyd reagieren auch andere Aldehyde, butyraldehyd und Benzaldehyd, mit *Diacetonalkamin* und *Methyld alkamin* unter Bildung niedrig sd. Basen, die als Derivate des Tetr m-oxazins anzusehen sind. Aus Isobutyraldehyd und Diaceton entsteht die *Base* $C_{10}H_{21}ON$, leicht bewegliche Fl. Sdp. 171 b *Au-Salz*, Nädelchen, Smp. 144°. *Nitrosoverb.*, Öl. Aus Isobutyr und Methyldiacetonalkamin bildet sich die *Base* $C_{11}H_{23}ON$, S bis 194°. *Au-Salz*, Nadeln, Smp. 140°. *Pt-Salz*, blättrige Ag *Au-Salz des Chlormethylats*, $C_{11}H_{23}ON, CH_3Cl, AuCl_3$, Smp. 126°. — Benzaldehyd und Diacetonalkamin liefern die *Base* C_{13} dickliches Öl, $Sdp._{10}$ 131°. *Pt-Salz*, Tafeln. *Nitrosoverb.* $C_{13}H$ Tafeln, Smp. 108 bis 111°. Die Rk. des Aldehyds mit Methyldi alkamin findet schwieriger statt (3 Stdn. bei 160°). *Base*, C_{14} Öl, Sdp. 267 bis 270°. *Au-Salz*, Nädelchen, Smp. 164 bis 16 *Salz*, säulenförmige Kristalle.

E. Roux. Neue, von den Zuckern abstammende Basen [2]). hauptsächlichste Inhalt dieser ausführlichen Abhandlung ist schon in mehreren, teilweise mit Maquenne zusammen veröffentlicht teilungen bekannt geworden [3]). Nachzutragen ist etwa folgend *Glucamin* $C_6H_{15}NO_5$ ist im Gegensatz zum Glucosamin C_6H_{13} der Hitze ziemlich beständig; jenes verträgt längeres Schmelze erhebliche Gewichtsabnahme. Das Glucamin vermag je nach de seiner Lsgg. mehr oder weniger Kalk zu lösen; die Lsgg. koag beim Erwärmen und verflüssigen sich wieder in der Kälte. Du hitzen mit rauchender HCl auf 125° wird das Glucamin nic Durch Bromwasser, bzw. Natriumhypobromit wird es zu NH_4B N und Glucose oxydiert. Beim Erhitzen mit rauchender HJ un P auf 130° wird es zu *n-Hexylamin* red. — *Diglucoxamid* C $.NH.CO.CO.NH.C_6H_{13}O_5 + 1{,}5\,H_2O$ entsteht einerseits Schmelzen des Oxalates, andererseits bei der Einw. von Glucar sd. Oxalsäureäthylester. Feine Nadeln, Smp. 178°, in W. leich in A. l. — *Acetylacetonglucamin* $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3):NC_6H_{13}$ feine, verfilzte Nadeln, Smp. 172°, ll. in W., wl. in A.; durch s Säuren wird es in seine Komponenten gespalten. — Mit Sc kohlenstoff oder mit Phenylsenföl bildet das Glucamin *Mercapto azolin* [4]) $C_7H_{13}O_5NS$. Dagegen gibt das Anfangsglied der Reil Aminoäthanol, beim Erhitzen seiner wäss. Lsg. mit CS_2 das *M dihydrothiazol* $C_3H_5NS_2$ von Gabriel [5]). — Das *Galactamin* ist

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 113, 485—499. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 1, 160—184. — [3]) Compt. rend. 132, 980; 134, 291, 1589; 135, 691; 13 JB. f. 1903, S. 985. — [4]) Compt. rend. 134, 1589. — [5]) JB. f. 1889, vgl. auch Knorr und Rössler, Ber. 36, 1281; JB. f. 1903, S. 1030.

ger beständig als das Glucamin; wie letzteres löst es Kalk
det damit durch W. zerlegbare, durch A. fällbare Verbb. —
$C_5H_{13}NO_4$ löst kein $Fe(OH)_3$ und bildet mit $CuSO_4$ keine
che Cu-Verb.; gegen Kalk, sowie gegen NaOCl verhält es
ucamin. — *Xylamin* gibt mit Ag_2O und mit Kalk Verbb.,
sind. HCl-Salz, $C_5H_{14}NClO_4$, kristallisiert in zerfließlichen
n A. und Holzgeist. *O. H.*

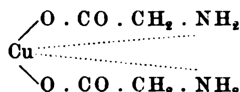
ux. Über das Mannamin, eine neue, von der Mannose ab-
Base [1]). — Das *Mannosoxim* $C_6H_{12}O_5:NOH$ erhält man
der Einw. von Hydroxylamin auf den rohen Mannosesirup,
i der Hydrolyse von vegetabilischem Elfenbein bildet. Bei
t Na-Amalgam geht es in *Mannamin* [2]) $C_6H_{15}NO_5$, d. i. *Amino-*
tol $\frac{4.5}{2.3}$6 über. Farblose kristallinische Masse, Smp. 139°,
sll. in W., ll. in A. Es gleicht mehr dem Glucamin als dem
, fällt $NiSO_4$ und gibt mit $HgCl_2$ einen weißen, amorphen,
issigem Amin unl. Niederschlag. *Oxalat* $(C_6H_{15}NO_5)_2C_2H_2O_4$,
. glänzende rhombische Blätter, Smp. 186°, $[\alpha]_D$ 4,25°. *Sulfat*
$)_2SO_4$, kahnförmige Blättchen, sll. in W., unl. in A. HCl-Salz
H_8Cl, Nadeln, ll. in W., unl. in A. Pt-Doppelsalz $2(C_6H_{16}NO)_5$
elbe Nädelchen, wl. in A. *Dimannoxamid* $C_2O_2(NHC_6H_{13}O_5)_2$,
ässerung des Oxalates erhalten, sechsseitige Blättchen, Smp.
9°, l. in W. und A. *Benzalmannamin* $C_6H_5CH:N.C_6H_{13}O_5$,
, Smp. 183° unter Zers., wl. in A. *Acetylacetonmannamin*
$H_2.C(CH_3):NC_6H_{13}O_5$, feine Nadeln, Smp. 172°, ll. in W.,
annaminharnstoff $H_2N.CO.NHC_6H_{13}O_5$, feine Nadeln, Smp.
, ll. in W., wl. in A. *Mannaminphenylharnstoff* C_6H_5NH
$H_{13}O_5$, Blättchen, Smp. 202°, wl. in W. und A. Der *Penta-*
ureester dieser Verb. ist zum Unterschied von seinen Isomeren
ercaptomannoxazolin $CH_2OH(.CHOH)_3.CH.CH_2.N:C.SH$, (Ringschluss über O)
ge Kriställchen, Smp. 216°, l. in sd. W., wl. in A.; gibt mit
en unl., langsam in Nädelchen kristallisierenden Nieder-
O. H.

y. Über innere Metall-Komplexsalze. I [3]). — Vf. hat die
er Aminosäuren physikalisch-chemisch untersucht und gibt
ble Deutung ihrer Konstitution. Aus den Gefrierpunkts-
gen (Curtius), sowie aus den elektrischen Leitfähigkeits-
gen ergibt sich, daß das *Glycocollkupfer* in wäss. Lsg. nur
dissoziiert ist. Kraut nimmt in diesen Salzen Metall-
rbb. an, Curtius faßt sie als Metall-Amidverbb. auf. Die
ffassung ist nicht wahrscheinlich schon aus dem Grunde,
die zweimal substituierten Aminosäuren, wie Diäthylamino-
und Piperidoessigsäure, Cu-Verbb. geben, die dem Glycocoll-
ähnlich sind. Die Ansicht von Curtius wird durch weitere
ngen Vfs. widerlegt. Der Verteilungskoëffizient von NH_3
. und Chlf. wird bei Zusatz von Glycocollkupfer (unl. in Chlf.)

---

pt. rend. 138, 503—505; Bull. soc. chim. [3] 31, 601—605. —
quenne, JB. f. 1903, S. 989. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10,

stark zugunsten der Wasserphase verschoben, woraus hervorgeh Komplexbildung stattfindet. Durch qualitative Überführungsve wurde nachgewiesen, daß die blaue Schicht zur Kathode wandert, hervorgeht, daß das Cu in dem Kation [Cu(NH$_3$)n] vorhanden ist Glycocollkupfer zeigt in bezug auf Farbe auffallende Ähnlichke den Cu-Ammoniaksalzen, weshalb eine gleichartige Konstitution nehmen ist:



G. Bruni und C. Fornara. Über einige Kupfer- und salze von einigen Aminosäuren[1]). — Um über die Konstituti Cu-Salze von Aminosäuren, die hinsichtlich ihrer Färbung den ammoniumsalzen ähneln, Aufschluß zu erhalten, haben Vff. eine solcher Salze nach der Methode von Heintz dargestellt, ind $Ba(OH)_2$ mit der berechneten Menge $CuSO_4$ umsetzten und d $BaSO_4$ und $Cu(OH)_2$ bestehende Mischung auf die Aminosäu wirken ließen. Von den drei *Aminobenzoësäuren* sind die Cu-Salz gefärbt, die Intensität der Färbung nimmt zu von Ortho- zu Para *Cu-Aspartat* (aspartato di rame) ist blau bis violett gefärbt, Cu der Aminofettsäuren sind violett gefärbt. *Glycocoll* gibt ein $(C_2H_4O_2N)_2Cu \cdot H_2O$, *Alanin* ein Cu-Salz, $(C_3H_6O_2N)_2Cu \cdot H_2O$ KOH, Na_2CO_3 geben letztere Salze keine Niederschläge, H_2S und sulfid geben eine unvollständige Fällung von Sulfid, CNK entfä Lsg., $K_4Fe(CN)_6$ sowie CNSK geben keine Fällungen. Von Ni- sind folgende beschrieben: *Nickelaminoacetat*, $(C_2H_4O_2N)_2Ni \cdot 2H_2$ blaue Kristalle. *Nickel-α-aminopropionat*, $(C_3H_6O_2N)_2Ni, 4H_2O$, der vorigen Verb. Auch von der Asparaginsäure, Aspartsäu den Aminobenzoësäuren sind Ni-Salze dargestellt. Diejenigen d Aminobenzoësäuren gleichen den grünen Ni-Salzen und sind in Ni-Aspartat ist l. in W. mit smaragdgrüner Farbe. Das Ni-Asp salz ist hellblau in festem Zustande und dunkelblau in kon Aus den Versuchen ergibt sich, daß die Salze nur dann den ammoniumverbb. gleichen, wenn NH_2 in der Säure in (α)-Stellu findlich ist. Zum Schluß sprechen sich Vff. über eventuelle Konstit formeln von solchen Salzen aus.

M. Siegfried. Über Derivate von Amidosäuren[2]). — Zum der Isolierung komplizierter Spaltungsstücke der Eiweißkörper Derivate der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure dargestellt und zur O rung zunächst solche des Glycocolls, Alanins und der Glutami Sie kristallisieren alle ausgezeichnet und sind schwer l. in W. *4-toluol-2-sulfoglycin*, $C_6H_3NO_2(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, lange Smp. 177,5 bis 178°, l. in 742 Tln. W. Racemisches *4-Nitr 2-sulfoalanin*, $C_{10}H_{12}N_2O_6S$, wollige Nadeln, Smp. 96°, l. in 690 *r-4-Nitrotoluol-2-sulfoglutaminsäure*, $C_{12}H_{14}N_2O_8S$, feine Nadeln 158 bis 159°, l. in 102 Tln. W.

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 13, II, 26—30. — [2]) Zeitschr. physiol. 43, 69—71.

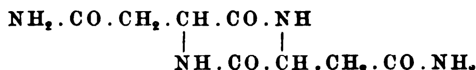
cher. Synthese von Polypeptiden. VI[1]). — Namentlich Polypeptide zeigen eine unverkennbare Ähnlichkeit mit n Peptonen. Vf. neigt sich zu der Ansicht, daß mit der ser künstlichen Polypeptide der wichtigste Schritt zum ptone gewonnen ist. In der Abhandlung werden einige s Glycocolls, des i-Alanins, Leucins und des aktiven hrieben, die durch Kombination mit Chloressigsäure und ronsäure gewonnen wurden. *Dipeptide*: *Chloracetylalanin*, eine Tafeln, Smp. 124 bis 126°, ll. in W. und A., schwer *ycylalanin* (inaktiv), schm. gegen 223°, ll. in W., schwer *omisocapronylleucin*, $C_{12}H_{22}O_3NBr$, Smp. 185 bis 186°. naktiv), $C_{12}H_{24}O_3N_2 + 1^1/_2 H_2O$, früher beschrieben. *tyrosin*, $C_{11}H_{12}O_4NCl$, Smp. 153 bis 154°. *Ester*, Smp. 86 bis 87°. *Glycyl-l-tyrosin*, $C_{11}H_{14}N_2O_4$, amorph, er in absolutem A., unl. in Ä. Hydrochlorid kristallisiert en 240°. *α-Bromisocapronyl-l-tyrosin*, $C_{15}H_{20}O_4NBr$, 138°. *Leucyl-l-tyrosin*, $C_{15}H_{22}O_4N_2$, amorph, ll. in W., A. Als Nebenprod. bildet sich *Leucintyrosinanhydrid*, Nadeln, schm. gegen 310°. — *Tripeptide*: Bei Darst. des benen *Diglycylglycins* bildet sich als Nebenprod. *Glycin-* $_6O_2N_2$, schm. gegen 182°. — *Tetrapeptide*: *Chloracetyl-* $C_8H_{12}O_5N_3Cl$, schm. gegen 220°. *Triglycylglycin*, morph, nicht so ll. in W. als die einfacheren Peptide. *glycylglycinester*, $C_{10}H_{19}O_5N_4Cl$, Blättchen, Smp. 208 bis *nisocapronylleucylglycylglycin*, $C_{16}H_{28}O_5N_3Br$, Smp. 158 *eucylglycylglycin* (inaktiv), $C_{16}H_{30}O_5N_4$, schwer l. in W., Nadeln, schm. gegen 250°. — *Pentapeptide*: Das einzige ne Glied ist Tetraglycylglycin. *Chloracetyltriglycylglycin*, , gibt mit NH_3 *Tetraglycylglycin*, $C_{10}H_{17}N_5O_5$, körniges ch, ohne zu schm. Gleicht Triglycylglycin, aber weniger erste Phase bei der Gewinnung von Diamino- und Oxy- den ließ sich bei Dibrompropionylchlorid verwirklichen. *pionylglycin*, $C_5H_7O_3NBr_2$, Smp. 145 bis 146°. *αβ-Di- lycylglycin*, $C_7H_{10}O_4N_2Br_2$, schm. gegen 180°. *Ester*, , Prismen, Smp. 149 bis 150°. Gibt mit NaOH *Brom- n*, $C_7H_9O_4N_2Br$, Smp. 198°. *Ht.*

cher und Umetaro Suzuki. Synthese von Polypeptiden. des Cystins[2]). — Das erhöhte physiologisch-chemische ystins hat Vff. veranlaßt, polypeptidartige Kombinationen anderen Aminosäuren darzustellen. Die Versuche wurden chlorid, Brompropionylbromid und Bromisocapronylchlorid urch Behandlung mit NH_3 entstehen die entsprechenden iglycyl-, Dialanyl- und Dileucylcystin. *Dichloracetylcystin*, Cl_2, mikroskopische Prismen, Smp. 134,5 bis 136,5°. *Di-* $H_2 . CH_2 . CO . NH . CH(CO_2H) . CH_2 . S_2 . CH_2 . CH(CO_2H)$ $. NH_2$, ($C_{10}H_{18}N_4S_2O_6$), durchsichtige, harte Masse, ll. in in A. und Ä. *Dibrompropionylcystin*, $C_{12}H_{18}N_2S_2O_6Br_2$,

2486—2511; vgl. wegen der ersten 5 Abhandlungen JB. f. 1903, Ber. **37**, 4575—4581.

Nadeln, Smp. 145,5 bis 146,5°. *Dialanylcystin*, $C_{12}H_{22}N_4S_2O$ skopische Prismen, schwer l. in W., noch schwieriger in A *Di-α-bromisocapronylcystin*, $C_{18}H_{30}N_2S_2O_6Br_2$, glänzende Prism nicht konstant. *Dileucylcystin*, $C_{18}H_{34}N_4S_2O_6$, glasartige Mas lich l. in W., schwer in A. und Ä. Die letztgenannten Polypepti keinen Smp., zers. sich allmählich bei höherer Temperatur.

Emil Fischer und Ernst Koenigs. Synthese von Poly VIII. Polypeptide und Amide der Asparaginsäure [1]). — Die A säure und das Asparagin sind ohne Zweifel in den Proteïnstof peptidartig gebunden. Die künstliche Darst. solcher Peptic deswegen von Interesse zu sein. Das Verfahren war das näm bei den einbasischen Säuren, Kombination der Asparaginsäure Asparagins mit halogensubstituierten Säurechloriden und Er Halogens durch Amid. Auch wurde der Weg über die Halogen verbb. eingeschlagen. *Chloracetylasparagin*, $C_6H_9N_2O_4Cl$, S bis 149°. *Glycylasparagin*, $NH_2.CH_2.CO.NH.CH(CO_2H).$ $.NH_2$, $(C_6H_{11}N_4O_3)$, Nadeln, Smp. 216°, in W. ll., in A. schwer *acetylasparaginsäureester*, $C_{10}H_{16}O_5NCl$, Smp. 46 bis 47°. *glycylasparagin*, $C_6H_9O_3N_3$, verfilzte Nadeln, zers. sich bei 274 l. in kaltem, ll. in heißem W. *Anhydroglycylasparagins* $C_8H_{12}O_4N_2$, Täfelchen, Smp. 211 bis 212°. *Bromisocapronyla* $C_{10}H_{17}O_4N_2Br$, Smp. 178°. *Leucylasparagin*, $C_{10}H_{19}O_4N_3$, schm. gegen 230°. *Bromisocapronylasparaginsäureester*, $C_{14}H$ Smp. 61 bis 62°. Entsprechende *Säure*, $C_{10}H_{16}O_5NBr$, Smp 154°. *Leucylasparaginsäure*, $C_{10}H_{18}O_5N_2 + H_2O$, Smp. 180 ll. in W., fast unl. in A. *Fumaryldiglycin*, $C_{12}H_{18}O_6N_2$, Sm 290°, schwer l. in W. *Äthylester*, Smp. 211°. *Asparaginm* (inaktiv), $C_6H_{10}O_5N_2 + H_2O$, Smp. 165°. *Fumaryldialanin*, C_{10} kristallinisches Pulver, Smp. gegen 275°. *Asparagyldialanin* $C_{10}H_{17}O_6N_3 + 2H_2O$, Smp. 150°, ll. in W. *Fumaryldiaspara ester*, $C_{20}H_{30}O_{10}N_2$, Smp. 195°, schwer l. in heißem W. *Chlor dialanin*, $C_{10}H_{15}O_6N_2Cl$, schm. gegen 210°. *Asparaginsäu* $NH_2.CO.CH_2.CH(NH_2).CO.NH_2$, Smp. 131°, ll. in W., in A., reagiert alkalisch. *2,5-Diacipiperazin-3,6-diessigsäur ester*, $C_{12}H_{18}O_6N_2$, bildet sich in geringer Menge bei Dest. d raginsäureesters im Vakuum, Nadeln, Smp. 179 bis 180°, ll. in A. in der Wärme. *Asparaginimid*, $C_4H_6O_2N_2$, bei Verseifung genannten Esters mit NH_3, kann als *Diacipiperazindiessigsäu*



betrachtet werden. Schwach gelbliche Masse.

Th. Curtius. Über die freiwillige Zersetzung des G esters [2]). — Durch freiwillige Zers. des Glycocollesters wur Glycocollanhydrid und eine eigentümliche Base, die sog. „Biur erhalten. Vf. hat nun nachgewiesen, daß diese die vierfach Glycylkette enthält, also *Aminoacetylbisglycylaminoessigsäureä*

---

[1]) Ber. 37, 4585—4603. — [2]) Daselbst, S. 1284—1300.

)(NH.CH_2.CO)$_2$.NH.CH_2.$CO_2C_2H_5$, darstellt. Unter Bedingungen bildet sich mehr oder weniger der Biuret-schließlich entsteht sie, wenn man den Glycocollester mit m Ä. vermischt und die Mischung einige Wochen sich selbst Reinheit der Base läßt sich durch Titration mit $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 Iol.-Gew. gef. 259 und 266, ber. 254. Die Rkk. der Base ieben. *Pikrat*, $C_{16}H_{21}O_{12}N_7$, Smp. 189°. *Chlorhydrat*, Smp. 192 bis 193°. *Pt-Salz*, $C_{20}H_{38}O_{10}N_8Cl_6Pt + 2H_2O$. $H_{26}O_{10}N_8Cu + H_2O$. *Diazoderivat*, $C_{10}H_{15}O_5N_5$, gelbe . 159°. *Diazoamid*, $C_8H_{12}O_4N_6$, Smp. 240°. *Dijodverb.*, , Smp. 190°. *Hydrazid*, $C_8H_{16}O_4N_8$. *Benzoyltriglycyl-eester*, $C_{17}H_{22}O_6N_4$, aus Benzoylchlorid und Biuretbase, nit dem von Wüstenfeld[1]) synthetisch dargestellten *ltetraglycylaminoessigsäureester*, $C_{19}H_{25}O_7N_5$, aus Hippur-tbase, Smp. 256 bis 257°. Bei 100° im Vakuum gibt ein Anhydrid, *Octoglycyl*, (NH.CH_2.CO)$_8$. *Chlorhydrat*, . *Ht.*

lik. Gewinnung von Betaïn aus den Abfalllaugen von er Melassenentzuckerung mittels Strontian[2]). — Vf. be-rt über das geeignetste Verfahren zur Darst. des *Betaïns* nten Abfalllaugen, wobei das Betaïn als Phosphat ab-d. *Ht.*

ěk. Über das Betaïnperjodid und über die quantitative es Betaïns durch eine Lösung von Jod in Jodkalium[3]). *taïnlsg.* durch Jodjodkaliumlsg. oder durch eine Lsg. von altene Niederschlag, welcher erst braunrot ist und rasch che Kristalle übergeht, besitzt annähernd die Zus. eines $H_{11}NO_2$.HJ.J_5. Wenig l. in W. Smp. 58 bis 61°. Aus g. bildet sich eine dem Trijodid in Zus. nahe kommende reiner 1- bis 3%iger Betaïnlsg. wird das Betaïn durch fast quantitativ gefällt, wenn man die Lsg. mit NaCl konz. NaCl-Lsg. auswäscht, oder wenn man mit einer iger H_2SO_4 arbeitet. Das Betaïn kann als Perjodid von ragin, Tyrosin und NH_4-Salzen getrennt werden. *Ht.*

lm. Über das *β*-Alanin[4]). — Die verschiedenen Dar-für das *β*-Alanin wurden vom Vf. einer Prüfung unter-uldersche Methode, aus *β*-Jodpropionsäure und NH_3, mlich gute Ausbeuten, das Alanin kristallisiert aber nur er sirupösen Fl. aus. Die Heintzsche Methode führt ele, jedoch ist die Ausbeute nur klein. Die beiden Dar-den des *β*-Alanins aus Cyanessigsäure (Red. mit Zn und oder mit Na und A.) haben für die Praxis keinerlei Be-Hoogewerff- und van Dorpsche Methode, Einw. von H auf Succinimid, dürfte für die Herstellung des *β*-Ala-lich in Betracht kommen. Sie erfordert wenig Zeit und

, 3226. — [2]) Zeitschr. Zucker-Ind. Böhmens 28, 404—406; . 75, II, 309. — [3]) Zeitschr. Zucker-Ind. Böhmens 28, 578—583; r. 75, II, 950; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1036. — [4]) Arch. —612.

das Prod. ist sofort rein. — Das *β-Alanin* schm. bei 196°, rho Prismen, schwer l. in verd. A., unl. in absolutem A. und in Ä Schmelzen zerfällt die Verb. in Acrylsäure und NH_3. *Hydr* $C_3H_7NO_2$, HCl, Blättchen, Smp. 122°. *Hydrobromid*, Nadeln, Sı bis 115°. *Hydrojodid*, Nadeln, Smp. 199°. *Au-Salz*, $C_3H_7N($ $AuCl_3$, Nadeln, Smp. 144 bis 145°. *Pt-Salz*, ($C_3H_7NO_2$, HCl feine Nadeln, Smp. 210°. *Cu-Salz*, $(C_3H_6O_2N)_2Cu + 6 H_2O$. $(C_3H_6O_2N)_2Ni$. *Ag-Salz*, $C_3H_6NO_2Ag$. *Hydrochlorid des Äth* $C_5H_{11}NO_2$, HCl. *Pt-Salz*, $(C_5H_{11}NO_2, HCl)_2PtCl_4$, Smp. 196°. *chlorid des Methylesters*, $C_4H_9NO_2$, HCl. *Pt-Salz*, Smp. 192°. *β- alanin*, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$, Smp. 120°, schwer l. in leichter in heißem W., ll. in A. und Ä. Liefert kein HCl-Salz. $C_{10}H_{10}NO_3Ag$.

Hans und Astrid Euler. Über die Konstitution unse nitrosaminoverbindung (α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäurees deren Derivate[1]). — Das Ammoniumsalz, welches bei Einw. vo nitrit auf β-Aminocrotonsäureester entsteht[2]), liefert mit sal Säure eine Verb. $C_6H_9NO_4$. Die Identität dieses Körpers mit nitrosoacetessigester von V. Meyer ist nun außer Zweifel geste dieses gibt es mit Phenylhydrazin *4-Isonitroso-3-methyl-4 pyrazolon*, Smp. 150°. Demnach muß das Salz selbst als Am salz des *α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureesters* betrachtet Der aus demselben durch Zink und Essigsäure gebildete Säure *Methyldioxytriazolincarbonsäureester*. Der aus dem NH_4-Salz gewonnene Körper $C_6H_8N_2O_4$ ist wahrscheinlich ein Furaza jedenfalls ist er verschieden von der von Jovitschitsch[3]) a nitrosobuttersäureester erhaltenen Verb. — Gegen Br verh β-Aminocrotonsäureester auch in äth. Lsg. wie eine ungesätttig Mit 1 Mol. Br entsteht ein öliges Additionsprod., $C_6H_{11}NO_2Br_2$, mit W. in NH_4Br und Monobromacetessigester zerfällt. Mit 2 bildet sich ein Prod. $C_6H_{10}NO_2Br_3$, welches mit W. α-Dibroma ester liefert. Bei vollständiger Sättigung, wozu 3 Moll. Br erf sind, wird ein dünnflüssiges Öl erhalten, das mit W. Tribroma ester gibt. Auch Acetessigester reagiert in äth. Lsg. als unge Enol.

Richard Willstätter und Walter Kahn. Über δ-Tr valerobetaïn [III. Mitteilung über Betaïne][4]). — Wie Vff. früh gewiesen haben, verhalten sich die β- und γ-Betaïne bei temperatur anders als die α-Betaïne. Aus den erstgenannt Trimethylamin abgespalten, während aus den letzteren isomere tertiären Aminosäuren entstehen. Der Vergleich wurde durc suchung eines δ-Betaïns, der Trimethylaminovaleriansäure, ständigt. Als Ausgangsmaterial diente Brompropylmalonester, mit Trimethylamin das *Hydrobromid des δ-Trimethylaminoprop säureesters*, $(CO_2R)_2CH(CH_2)_3.N(CH_3)_3Br$, liefert. Kristallinisch gibt mit HBr das *Hydrobromid der δ-Trimethylaminovaleri*

[1]) Ark. f. Kemi I, 159—166; Ber. 37, 47—49. — [2]) Ber. 36, 42 JB. f. 1903, S. 1038. — [3]) JB. f. 1895, S. 1115. — [4]) Ber. 37, 1853—

. $N(CH_3)_3Br$, flache Tafeln, Smp. 184 bis 187°. *δ-Tri-*
etaïn, $(CH_3)_3N.(CH_2)_4.CO.O + 2H_2O$, prächtige Tafeln,
s 127°, ll: in W. Die wasserfreie Verb. schm. bei 228°,
er Entw. von Trimethylamin und Bildung von *δ-Valero-*
218 bis 220°. — *δ-Dimethylaminovaleriansäuremethylester*,
$H_2)_4.CO_2CH_3$, bildet sich neben dem Lacton und wird
nsprod. mit Schwefelsäure entzogen. Sdp. 186 bis 189°. *Ht.*

veault und R. Locquin. Neue Synthese des racemischen
– Bei der Red. des α-Oximinoisobutylessigesters mittels Na-
ldet sich neben dem Oxysäureester *α-Aminoisocapronsäure-*
$_8H_{17}NO_2$, Fl., Sdp.$_{16}$ 94°. $D_0^4 = 0{,}9765$. Sein *Harnstoff-*
$I_{18}N_2O_3$, Nadeln, Smp. 92 bis 93°. Durch Kochen mit W.
ter zu *α-Aminoisocapronsäure* verseift, welche sich auch
dem Oximinoester bei Red. mit Al-Amalgam bei Ggw. von
Die Säure ist mit *r-Leucin* identisch. Smp. 200°. *Benzoyl-*
p. 136 bis 137°. *Benzolsulfonderivat*, Smp. 143 bis 144°.
ne Zers. des Aminoisocapronsäureesters bildet sich *Diisobutyl-*
?, 5-piperazin, $C_{12}H_{22}N_2O_2$, identisch mit dem Leucinimid,
Leucin beim Erhitzen mit HCl gewonnen wurde. Aus Bzl.
z von A. kristallisiert es in kleinen Nadeln, Smp. 265°. Vff.
uf aufmerksam, daß bei angeführter Synthese des Leucins
iche Amylalkohol nicht zur Anwendung kommt. *Ht.*

Ehrlich. Über das natürliche Isomere des Leucins [2]. —
ob neben dem bekannten Leucin Isomere desselben in der
ommen, war bisher nicht entschieden, obgleich Anzeichen
en, daß ein solches Isomeres im pflanzlichen und tierischen
anden ist. Vf. hat nun ein solches, welches von dem ge-
Leucin fundamental verschieden ist, isoliert und charakteri-
ieht es als das einzige natürliche Isomere des Leucins an.
Melasseentzuckerungslaugen, Strontianschlempen dargestellt
utfibrin, sowie verschiedenen anderen Eiweißstoffen ge-
nennt die Verb. *d-Isoleucin.* Es zeigt sowohl in wäss. als
alkalischer Lsg. Rechtsdrehung, und zwar in 20%iger HCl-
ppelt so starke als l-Leucin ($[\alpha]_D^{20} = +36{,}80°$), schm. 15°
30°) als gewöhnliches Leucin. Charakteristisch sind die merk-
ösungsverhältnisse des *Cu-Salzes*, $C_{12}H_{24}N_2O_4Cu$, die allein
ng vom Leucin gestatten. *Benzoyl-d-isoleucin*, $C_{13}H_{17}NO_3$,
Benzolsulfo-d-isoleucin, $C_{12}H_{17}NO_4S$, Smp. 149 bis 150°.
henylisocyanat, $C_{13}H_{18}N_2O_3$, Smp. 119 bis 120°. *Phenyl-*
es Isoleucins, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, centimeterlange Nadeln, Smp. 78
as einzige linksdrehende Derivat. Ein exakter Beweis dafür,
cin ein primäres Spaltungsprod. des Eiweißes ist, liegt darin,
Blutfibrin bei der Verdauung mit Pankreassaft gewonnen
ist ein in der Natur weit verbreitetes, konstantes Eiweiß-
od., das stets mit dem Leucin zusammen bei der Hydrolyse
entsteht. *Ht.*

soc. chim. [3] 31, 1180—1183. — [2]) Ber. 37, 1809—1840.

Emil Fischer und Umetaro Suzuki. Polypeptide der D[...] säuren [1]). — Vff. beschreiben einige Polypeptide, die beim Erhi[...] Methylester der Diaminosäuren entstehen. *Diaminopropionsäu[...] ester*, $C_4H_{10}N_2O_2$. *Hydrochlorid*, Smp. gegen 166°. Der Es[...] densiert sich beim Erhitzen auf 100° nach Gleichung: $2C_4$[...] $= C_7H_{16}N_4O_3 + CH_4$. *Diaminopropionsäuredipeptidmethylester*, C_7[...] amorph. *Pikrat* in kaltem W. swl. *Hydrochlorid*, $C_7H_{16}N_4O$[...] amorph, aus wäss. Lsg. durch A. fällbar. *Lysinmethylester*, C_7[...] kondensiert sich bei 100° zu *Lysinanhydrid*, $C_{12}H_{24}N_4O_2$, welch[...] scheinlich ein Piperazinderivat ist und dem Glycinanhydrid en[...] *Pikrat*, kristallinisch. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{24}N_4O_2$, 2 HCl, feine[...] *Histidinanhydrid*, $C_{12}H_{14}N_6O_2$, aus Histidinmethylester, g[...] Nadeln, schm. gegen 340°, in A. swl., in Ä. und Bzl. unl. [...] *methylesterhydrochlorid*, $C_7H_{16}N_4O_2$, 2 HCl, Nadeln, schm. geg[...] in W. sll., auch in heißem A. ll. Beim Erhitzen auf 100° bi[...] ein peptidartiges Kondensationsprod. des Arginins.

Alexander Ellinger. Überführung von Diaminoprop[...] in Isoserin [2]). — Vf. hat eine Untersuchung über die Einw. [...] petriger Säure auf Diaminosäuren begonnen. Aus dem Mo[...] hydrat der Diaminopropionsäure und Silbernitrit erhielt er [...] $NH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$, Smp. 241°. Die Bildung von Seri[...] bisher nicht nachgewiesen werden.

C. Neuberg und M. Silbermann. Untersuchungen [...] Glycerinsäurereihe. II. Die Verwandlung von Diaminopropion[...] Isoserin [3]). — Vff. haben gleichfalls das *Isoserin* gewonnen, [...] durch Einw. von Silbernitrit auf das Chlorhydrat der Diamino[...] säure. — Als neue Verb. wurde dargestellt die *Phenylcyanat*[...] *Diaminopropionsäure (Phenylhydantoinsäure)*, $C_{17}H_{18}O_4N_4$, Sm[...] Kristallisiert gut, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbb. de[...] und Ornithins. — Wie bei der Nitritrk. erweist sich auch bei der[...] logischen Desamidierung die Aminogruppe in der α-Stellung[...] leichter eliminierbare.

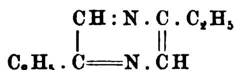
Emil Fischer und Fritz Schlotterbeck. Verwandl[...] Sorbinsäure in eine Aminosäure [4]). — Um eine neue Methode zu[...] von 1,3- oder 1,4-Diaminosäuren zu erlangen, haben Vff. das V[...] der doppelt ungesättigten Säuren zu NH_3 prüfen wollen. [...] Sorbinsäure wurde (auf 150° erhitzt) ein nicht kristallisiertes P[...] den Merkmalen einer Diaminosäure erhalten, die ein *Pikrat*, C_6[...] $C_6H_3N_3O_7$, liefert und somit eine *Diaminocapronsäure* zu sein[...] Bei deren Dest. entsteht unter NH_3-Entw. *Aminohexensäurea*[...] C_6H_9ON, große Prismen, Smp. 109°, ll. in W. und A., schwerer[...] Das Anhydrid, wahrscheinlich ein methyliertes Piperidon ode[...] lidon, ist gegen Basen ziemlich beständig, wird erst beim mehrst[...] Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ aufgespalten.

C. Harries und Paul Reichard. Über eine neue Dars[...] weise der Aminoaldehyde [5]). — Die Ozonoxydationsmethode l[...]

[1]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 1333—1341. — [2]) Ber. 37, 335—339. [...] selbst, S. 341—345. — [4]) Daselbst, S. 2357—2362. — [5]) Daselbst, S. [...]

te Amine angewandt, vorteilhaft zur Darst. von Amino-wenden. Genauer wurde die Einw. von Ozon auf salz-in in wäss. Lsg. untersucht. Es wurde das HCl-Salz des *hyds* als dickes Öl erhalten. $CH_2:CH.CH_2.NH_2$, HCl $= CH_2O + CHO.CH_2.NH_2$, $HCl + H_2O_2$. Eine genaue des $PtCl_4$-Salzes, $(CHO.CH_2.NH_2)_2PtCl_4$, ergab, daß es Löslichkeit, Kristallform und Smp. verschieden von dem er aus Aminoacetal dargestellten Salze ist. Vff. nehmen , daß die Isomerie der Aldehyde darauf beruht, daß der yd-, der andere die Oxymethylengruppe enthält. Auf ana-ßt sich das HCl-Salz des *α-Aminopropionaldehyds*, CH_3 HO, aus Phenylaminobutenchlorhydrat gewinnen. *Ht.*

olshorn. Zur Kenntnis der Aminoketone[1]). — Da das , $C_2H_5.CO.CH:N.OH$, welches zum Aminoketon, C_2H_5 I_2, führen könnte, nicht bekannt ist, hat Vf. versucht, Vermittelung der Halogenverb. $C_2H_5.CO.CH_2Cl$ zu ge-Chlorierung des Methyläthylketons geschah nach der Fritsch[2]). Der bei 122 bis 127° sd. Anteil des Prod. alimidkalium und Xylol erhitzt. *Phtalimidomethyläthyl-* $_3$N, Nadeln, Smp. 107°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln. HCl führt zum *Hydrochlorid des Aminomethyläthyl-* $O.CH_2.NH_2$, HCl, Smp. 152°. Mit Phenylhydrazin gibt *läthylphenylosazon*, $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH:N_2H.C_2H_5$, Butanolbisphenylhydrazon. Mit Rhodankalium entsteht *ylimidazolyl-μ-mercaptan*, $C_5H_8N_2S$, und durch Oxydation oder *β-Äthylimidazol*, $C_5H_8N_2$. *Nitrat*, Smp. 82,5°. Mit t das Aminoketon *Äthylimidazolon*, $C_5H_8N_2O$, Smp. 166 mit Benzolsulfochlorid *Benzolsulfoaminomethyläthylketon*, Smp. 88 bis 89°. Durch Alkali und Sublimat geht das rch Oxydation in *Diäthylpyrazin*:



186°, über. *4-Amino-3-butanol*, $C_2H_5.CH(OH).CH_2$ Red. gewonnen, Sdp. 168,5 bis 170°. Gibt mit Phenyl-*tylphenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{16}N_2OS$, Smp. 100,5°, welches tzt in *N-Phenylbutylen-ψ-thioharnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2S$, , übergeht. — *Aminomethylphenylcarbinol*, $C_6H_5.CH(OH)$ us Isonitrosoacetophenon, konnte nur in Form einiger ivate isoliert werden. *Pikrat*, $C_{10}H_{14}N_4O_8$, Smp. 146 *yphenyläthylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}ON_2S$, Smp. 131 bis 132°. *thylen-ψ-thioharnstoff*, $C_{15}H_{14}N_2S$, Smp. 113,5 bis 115°. erwähnte Phtalimidomethyläthylketon lagert sich bei Methylat in das isomere *4-Oxy-3-propionylisocarbostyril*, n. Nadeln, Smp. 231 bis 232°. *Ht.*

2474—2486. — [2]) JB. f. 1894, S. 1060.

Cyansäuren.

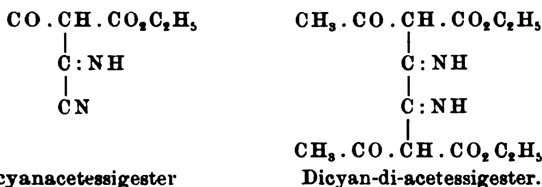
A. Haller und P. Th. Muller. Refraktometrische Unters in bezug auf die Konstitution einiger Cyanmethinsäuren [1]). — V durch refraktometrische Untersuchungen feststellen, ob die bet Säuren nach der normalen Ketoform, –CO . $\overset{|}{C}$H . CN oder nach form, –C(OH) : $\overset{|}{C}$. CN, konstituiert sind. Nach Brühl und (ist nämlich die Molekularrefraktion einer Enolverb. größer al Ketoverb., für die α-Linie um 1,01, für die *D*-Linie um 0,94. In Dispersion ist der Unterschied 0,16. Es wurden 10 Cyanacyl und 4 Cyan(alkyl)malonsäureester optisch untersucht. Die Resu tabellarisch zusamengestellt. Bei den Cyanacylessigestern nähe die Werte den für die Enolform berechneten, ohne doch mit stimmen. Bei den drei alkylierten Cyanmalonsäureestern fiele fundenen Refraktionen mit denen für die Ketoform berechneten gut zusammen, dagegen zeigte der unsubstituierte Cyanmalons eine höhere Refraktion, was wohl auf die Anhäufung negativer im Mol. zurückzuführen ist, ein Umstand, der vielleicht auc Refraktion der Cyanacetessigester Einfluß ausübt.

A. Haller und P. Th. Muller. Über die Konstitution der salze gewisser Methen- und Methinsäuren. Cyanessigester, essigester, Malonsäureester und Cyanmalonsäureester; Malonit campher [2]). — In Anschluß an die oben referierte Untersuchung die Frage, ob in den Na-Verbb. der sauer reagierenden Ester an C oder an O gebunden ist, mit Hilfe der von Müller und benutzten optischen Differentialmethode zu lösen versucht. gleich der Molekularrefraktion der Na-Salze und der dens gehörigen Säuren ist der Unterschied (Δ) bei den normalen S und 1,9 oder stets unter 2, während er bei den Pseudosäur Wert übersteigt. Untersucht wurden: *Cyanessigester*, *Acetyl ester*, *Propionylcyanessigester*, *Cyanmalonester*, *Malonsäureest nitril und Cyancampher* sowie ihre Na-Verbb. In allen diesen F der Unterschied (Δ) bedeutend größer als 2, woraus geschlosse kann, daß die Na-Salze eine andere Konstitution als die entsp Säuren besitzen, die als Pseudosäuren zu betrachten sind; z. Malonsäureester scheint die Konstitution, $C_2H_5O(NaO)C:CH$. wahrscheinlich. In den Na-Verbb. des Malonitrils, Cyanessig Cyancamphers dürfte das Na an N gebunden sein, z. B. Na . $CO_2C_2H_5$.

Wilhelm Traube. Über das Verhalten des Dicyans zu verbindungen [4]). — Wie Vf. [5]) nachgewiesen hat, lagert sich D Methylenverbb. an, und zwar unter Kohlenstoffsynthese, jedo die Rk. nur, wenn die Methylenkörper in Gestalt von Alkaliv Verwendung kommen. Auch ist, ausgenommen bei Malon Ggw. geringer Mengen Natriumäthylat notwendig. Das Di

[1]) Compt. rend. **138**, 440—446. — [2]) Daselbst **139**, 1180 [3]) JB. f. 1903, S. 101. — [4]) Ann. Chem. **332**, 104—158. — [5]) Ber. **31**, JB. f. 1898, S. 1428.

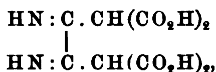
enn stark abgekühlt wird, mit *einem*, sonst mit *zwei* Moll. cörpers, wobei Cyanimino-, bzw. Diiminoverbb. enstehen.



cyanacetessigester Dicyan-di-acetessigester.

n von Isomeren ist hier möglich und es gelang in der Tat, stehenden Körper in Isomere überzuführen. Die Bildung örper gelingt auch aus den Cyaniminoverbb. bei Einw. von ern. Die Iminoverbb. können durch Reduktion in Amino- durch W.- bzw. A.-Abspaltung in Lactame übergeführt ne oft unmittelbar entstehen.

ner. Über die Einwirkung des Dicyans auf Malonester. — *ester*, *Cyaniminobernsteinsäureester*, $C_9H_{12}N_2O_4$, Smp. 93°, e α-Verbb. dieser Art, durch Alkalien in CNH und Cyan- espalten. Durch alkoh. NH_3 entsteht eine isomere Verb., *Dicyanmalonestersäure*, $C_7H_8N_2O_4$, Smp. 238°. *Imino-rsäure*, $C_7H_9NO_6$, Nädelchen, Smp. 134°. Durch Reduk- niminomalonesters entsteht *Asparagincarbonsäuremonamid*, Täfelchen, Smp. 120°. *Dicyanmalonesterdilactam (Diimino-nsäureesterdilactam)*, $C_{12}H_{12}N_2O_6$, aus Natriummalonester alonester, scheidet sich als rotes Na-Salz ab. Durch W. n ein anderes Salz, rosenrote Nadeln, verwandelt, welches im Erwärmen in ein purpurrotes Salz übergeht. Die ent- iiminosäure, *Dicyandimalonsäure*,



hen. *Dimethyliertes Dilactam*, $C_{14}H_{16}N_2O_6$, gelbe Nadeln *Diäthyliertes Dilactam*, $C_{16}H_{20}N_2O_6$. *Dicyanmalonacetessig-* $C_{13}H_{16}N_2O_6$, bildet sich aus Natriumacetessigester und ester, gelbe Nadeln, Smp. 137°. Gibt bei der Reduk- incarbonsäureamid. *Dicyanmalonmethylacetessigesterlactam*, gelbe Nädelchen, Smp. 139°. *Dicyanmalonbenzoylessigester-* $H_{18}N_2O_6$, Smp. 194°. *Dicyanmalonacetbernsteinsäureester-* $H_{22}N_2O_8$, Smp. 116°. *Dicyanmalonesteracetylacetonlactam*, tiefgelbe Nadeln, Smp. 135°. Alle diese Lactame werden Cl aufgespalten, wobei die zunächst gebildeten Diiminoverbb. hylenkörper und eine Cyanaminoverb. zerfallen.

umann. Über die Einwirkung des Dicyans auf Acetessig- etylaceton. — *α-Dicyanacetessigester*, $C_8H_{10}O_3N_2$, erzeugt rd. Säuren durch W.-Anlagerung *Acetyliminosuccinamin-* $_8H_{12}N_2O_4$, Smp. 142°. Geht durch NaOH und Ansäuern *osuccinimid*, $C_6H_6N_2O_3$, Täfelchen, über. Sein *Methyl-* 226 bis 227°. α-Dicyanacetessigester isomerisiert sich bei isessig und von alkoh. HCl zu *β-Dicyanacetessigester*, Smp.

178°. Durch sekundäre Basen verwandelt sich die α-Verb. in *γ-*
acetessigester, Smp. 211°. Nur dieser läßt sich direkt methylier
Reduktion des Dicyandiacetessigesters bildet sich *Diacetyldiamino*
säureester, $C_{11}H_{10}N_2O_4$, Nädelchen, Smp. 35°. Durch NaOH
Dicyandiacetessigester in das *Lactam*, Smp. 136°, übergeführt,
durch Aufspaltung *Dicyandiacetessigsäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_6$, liefert
chen, Smp. 230°. *Dicyanacetylaceton*, *Cyaniminomethylacetylac*
. C(NH) . CH(CO . $CH_3)_2$, früher beschrieben, geht mit W. in ein I
dunkel gefärbte Nadeln, Smp. 227°, über. Ein zweites Isomer
bei 211°. Es sind im ganzen vier Isomere bekannt. Mit Acet
vereinigt sich Dicyanacetylaceton zu Dicyandiacetylaceton
Malonester zu einer bei 141 bis 142° schm. Verb.

Felix Heinemann. Über die Einwirkung des Dicy
Benzoylessigester. — *Dicyanbenzoylessigester*, *Cyaniminomethy*
essigester, $C_{13}H_{12}O_3N_2$, Smp. 142,5°. Ein Isomeres (?) schm. b
Ammoniakadditionsprod., $C_{13}H_{15}O_3N_3$, Smp. 176°. *Anilinadditi*
$C_{19}H_{19}O_3N_3$, Smp. 155°. *H_2S-Additionsprod.*, $C_{13}H_{14}N_2O_3S$, Sm
Hydroxylaminderivat, $C_{18}H_{16}O_4N_4$, Smp. 155°. *Phenylhydraz*
163°. *Acetylderivat* schm. bei 111°. *Dicyandibenzoylessigester* (*D*
diiminoadipinsäureester), $C_{24}H_{24}N_2O_6$, Blättchen, Smp. 156,5°.

W. Sander. Über die Einwirkung des Dicyans auf Cy
ester und Benzoylaceton. — *Dicyancyanessigester*, *Cyanimin*
cyanessigester, CN . C(NH) . CH(CN) . $CO_2C_2H_5$, gelbe Nadeln, Sm
Dicyancyanessigesteracetessigesterlactam, $C_{11}H_{11}N_3O_4$, Smp. 16
cyancyanessigesteracetylacetonlactam, $C_{10}H_9O_3N_3$, gelbgrüne Tafe
175°. *Dicyanbenzoylaceton*, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, Smp. 121°. *H_2S-A*
prod., Smp. 182°.

W. A. Noyes. Darstellung des Cyanessigesters [1]. —
zur Darst. des *Cyanessigesters* günstigste Mischung hat Vf.
100 g Chloressigester, 54 g reinem KCN und 70 ccm reinem
alkohol gefunden. Die Mischung wird 4 Stdn. zum Sieden
filtriert, der A. abdestilliert und der Rückstand im Vakuum
niert. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als 50 Proz.

Douglas Anderson Bowack und Arthur Lapworth.
des Cyanessigsäurementhylesters [2]. — Vff. haben einige optisc
Derivate der Cyanessigsäure darstellen und untersuchen wollen.
cyanacetat, CN . CH_2 . $CO_2C_{10}H_{19}$, ist früher beschrieben worden.
bromcyanacetat, $C_{13}H_{20}O_2NBr$, durch Bromierung in Chlf.-Lsg. ge
Prismen, ll. in Chlf. und Bzl., weniger l. in A. Anfangsrotation (B
$[\alpha]_D = -23,42°$. Nach $^1/_2$ Stde. ist der Wert konstant: $[\alpha]_D =$
Durch Behandeln von Menthylcyanacetat mit p-Tolyldiazoni
entsteht *Menthyl-p-tolylazocyanacetat*, $C_{20}H_{27}O_2N_3$, gelbe
Smp. 93 bis 95°. In Bzl.-Lsg. $[\alpha]_D = -53,7°$. *Menthyl-*
phenylazocyanacetat, $C_{19}H_{24}O_2N_3Br$, gelbe Prismen, Smp. 97
$[\alpha]_D = -42,75°$.

W. Dieckmann und Fritz Breest. Über die Acetylier
Cyanessigesters [3]. — Das bei 1,3-Dicarbonylverbb. beobacht

[1] Amer. Chem. Soc. J. 26, 1545—1546. — [2] Chem. Soc. J. 85
— [3] Ber. 37, 3384—3387.

‚cetanhydrid findet sich bei den Cyanessigestern wieder. bei Ggw. von Natriumacetat, erhitzt, so bildet sich *Acetyl-* Das Na-Acetat kann durch Pyridin ersetzt werden. Bei en mit Acetanhydrid in Ggw. von Pyridin resultiert *Cyan-* ersuche, bei denen das Pyridin durch Dimethylanilin und t war, lieferten keinen Acetylcyanessigester. *Ht.*

Schmitt. Über neue Derivate der Cyanessigsäureester [1]). Derivate sind gewonnen durch Einw. von Säurechloriden riden auf die Ag-Salze der Acylcyanessigester. I. *Acyl-* ate. *β-Phenyl-β-acetoxy-α-cyanacrylsäuremethylester*, $CH_3.CO.O.C(C_6H_5):C(CN).CO_2CH_3$, klinorhombische ssen von Wyrouboff), l. in A. und Ä., unl. in P. Ä. Bei W. wird Acetyl abgespalten, während KOH die Rk. von Cyanacetophenon weiter führt. NH_3 in wäss. und Lsg. gibt als Hauptprod. *Amidobenzoylcyanessigsäure-* $H_{10}N_2O_3$, Smp. etwa 180°, während es im Rohr bei 100° Cyanacetophenon erzeugt. Äthylamin reagiert ähnlich. *zoyloxy-α-cyanacrylsäuremethylester*, $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5$ $):C(CN).CO_2CH_3$, Nadeln, Smp. 61,5°, ll. in Ä., weniger l. P. Ä. *β-Phenyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylsäuremethylester*, wie die vorgenannten Verbb., Smp. 83°. Kristalle klino- messen). Entsprechender *Äthylester*, $C_{19}H_{15}O_4N$, Smp. *-Methyl-β-acetoxy-α-cyanacrylsäuremethylester*, $C_9H_{11}NO_4$, *β-butyryloxy-α-cyanacrylsäureäthylester*, $C_{16}H_{17}O_6N$, Öl. *rte Derivate.* *β-Phenyl-β-p-toluolsulfooxycyanacrylsäure-* $H_{17}O_5NS$, Smp. 84°. Trikline Kristalle (gemessen). Ent- *Iethylester*, $C_{18}H_{15}O_5NS$, Smp. 97 bis 98°. *β-Methyl-* *xy-α-cyanacrylsäuremethylester*, $C_{13}H_{13}O_5NS$, Smp. 116°. *acylcyanessigsäureester.* *β-Methyl-β-methoxy-α-cyanacryl-* $_9O_3N$, Smp. 96 bis 97°, liefert mit Methyl- und Äthylamin *tylcyanessigsäuremethylester*, $CH_3.NH.C(CH_3):C(CN)$ 123°, und das entsprechende *Äthylamidoderivat*, $C_8H_{10}O_2N_2$, *enyl-β-propyloxy-α-cyanacrylsäuremethylester*, $C_{14}H_{15}O_2N$, e Kristalle (gemessen), Smp. 84°. Auch entsprechende *thylderivate* sowohl des Methyl- als Äthylesters wurden *Ht.*

Schmitt. Kondensationsprodukte der Cyanessigester sigestern [2]). — Bei der Darst. des Benzoylcyanessigsäure- tsteht, bei Überschuß von Cyanessigsäuremethylester, ein O_5N_2, Smp. 162°, welches die Konstitution CH_3O_2C $_5H_5)(OH).CH(CN).CO_2CH_3$ besitzt und durch Aldoli- ponenten entstanden ist. Acetylchlorid und Cyanessig- er geben ein Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanacetat cetylcyanacetat von der Zus. $C_{16}H_{19}N_3O_8$, Smp. 135°. mit KOH verläuft nicht einfach, sondern man erhält gsäuremethylester und Essigsäure eine Säure $C_{12}H_{14}N_2O_8$, 160°. *Ht.*

. chim. [3] 31, 325—343; vgl. JB. f. 1903, S. 1041. — [2]) Bull. 1, 529—530.

Säureamide.

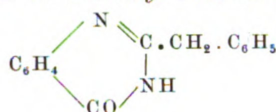
Charles E. Fawsitt. Physikalisch-chemische Untersuchung in der Amidgruppe [1]). — Aus seinen Untersuchungen über die Viscosit der Lsgg. von *Harnstoff* und *Acetamid*, sowie über die Leitfähigkeit d HCl-Harnstofflsgg., zieht Vf. den Schluß, daß die Amide keine merklic Säurefunktion besitzen, und daß also die Formel R.CO.NH_2 mehr z treffend ist, als die Hydroxyimidformel R.C(NH).OH. Reine Har stofflsgg. ($^1/_{32}$ molar) haben eine Leitfähigkeit, die sich von der d reinen W. kaum unterscheidet. *Ht.*

W. König. Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrilen auf Carbo säuren [2]). — Gautier [3]) und später Colby und Dodge [4]) haben nac gewiesen, daß bei Einw. von Nitrilen auf Säuren sekundäre Amide g bildet werden. Vf. hat gefunden, daß die Rk. um so leichter erfol je mehr negative Gruppen sowohl im Nitril als in der Säure enthalt sind. Weiter wurde nachgewiesen, daß diese sekundären Amide nich wie Pinner annimmt, Derivate der Imidoäther sind, sondern symm trische Konstitution besitzen. Durch Einw. von Nitrilen auf Anthran säure gelangte Vf. zu Kondensationsderivaten, die den Chinazolinverb angehören. Schließlich hat Vf. die Einw. von Bromcyan auf Anthran säure untersucht, wobei die Rk. zur Bildung der Diphenylguanidin o-carbonsäure führte. *I. Substituierte sekundäre Amide. Symm. D chlordiacetamid*, $CH_2Cl.CO.NH.CO.CH_2Cl$, aus Monochloracetonit und Monochloressigsäure bei 135 bis 140° in 90%iger Ausbeute, silbe glänzende Blättchen, Smp. 189°, ll. in heißem W., A. und Eisessig, u in Ä., schwer l. in Bzl. Spaltet sich beim Kochen mit A. in Acetam und Essigäther. *Chloracetyldichloracetamid*, $C_4H_4NO_2Cl_3$, Nädelche Smp. 98°, ll. in A. und Ä., ziemlich ll. in kaltem W. und Bzl. *Chlo acetyltrichloracetamid*, $C_4H_3NO_2Cl_4$, Blättchen, Smp. 80°, hygroskopisc ll. in W. und organischen Solventien. *Chlorbromdiacetamid*, $C_4H_5NO_2Cl$B Blättchen, Smp. 180°, wl. in kaltem W. Aus Monochloracetonitril u Essigsäure, sowie aus Acetonitril und Monochloressigsäure, entsteht da selbe *Monochlordiacetamid*, $C_4H_6NO_2Cl$, woraus die symm. Konstituti der sekundären Amide hervorgeht. Blättchen, Smp. 105 bis 10 ll. in gewöhnlichen Lösungsmitteln. *Mono-p-chlordiphenyldiacetami* $C_{16}H_{14}NO_2Cl$, aus p-Chlorbenzylcyanid und Phenylessigsäure sowie a p-Chlorphenylessigsäure und Benzylcyanid bei 230 bis 240°, breite N deln, Smp. 172°, schwer l. in W. und Ä., ll. in heißem Bzl. und Bernsteinsäure und Äthylencyanid liefern *Succinimid*. Bei Einw. v Benzoylcyanid auf Phenylessigsäure verlief die Rk. kompliziert unt CNH-Entw. Bromcyan und Bromessigsäure reagieren nicht mit einande bilden aber ein flüssiges Gemenge („eutektisches Gemenge“). Die U setzung zwischen Bromcyan und Cyanessigsäure verlief kompliziert. geringer Menge entstand ein erstickend riechender Körper, vielleic *Dibromacetonitril*. — *II. Einw. von Nitrilen auf o-substituierte arom*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 585—592; Proc. Roy. Soc. Edinburgh 2 51—60. — [2]) J. pr. Chem. [2] 69, 1—39. — [3]) Ann. Chem. 150, 187. — [4]) JB. f. 1891, S. 1599 f.

ı. Anthranilsäure und Benzylcyanid kondensieren sich
n über 145° zu *2-Benzyl-4-diketodihydrochinazolin*,



mp. 242°, unl. in W., schwer l. in A. und Ä., ll. in heißem
ird von Alkali beim Erwärmen aufgenommen unter Salz-
›-Chlorbenzyl-4-ketodihydrochinazolin, $C_{15}H_{11}N_2OCl$, Nädel-
46°. Sein *Benzoylderivat* schm. bei 210°. Aus Anthranil-
thylencyanid entsteht *2-Äthylen-bis-4-ketodihydrochinazolin*,
+ H_2O, aus Eisessig Nädelchen, schm. oberhalb 310°. Be-
ınd basische Eigenschaften. Mit Cyanessigsäure, Benzoyl-
Phtalimid reagiert Anthranilsäure nicht im gewünschten
letzteren Falle entsteht nicht das erwartete o-Phtalimido-
nilid, sondern eine *Verb.* $C_{21}H_{14}N_2O_3$, Smp. 180°. Die
reagiert mit Benzylcyanid nicht wie die Anthranilsäure,
t lediglich unter Wasserabgabe in eines ihrer Anhydride
id?) über. — *III. Einw. von Bromcyan auf Anthranilsäure.*
et nur in wäss. Lsg. statt. Es bildet sich *Diphenylguanidin-
iure*, $CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H$ (+ $^1/_2H_2O$),
e Nädelchen, Smp. 201°, unl. in W., schwer l. in organischen
Wird durch NaOH und HCl in *Benzoylenharnstoff* (Di-
rochinazolin) und Anthranilsäure gespalten, während die
zu Benzoylenharnstoff und *Dibromanthranilsäure* (Dibrom-
ührt. Anthranilamid und Bromcyan reagieren unter Bildung
lguanidindi-o-carbonsäureamid, $C_{15}H_{15}N_5O_2 + H_2O$, Nädel-
oberhalb 290°. Wird wie die entsprechende Säure ge-
romat und *Pikrat* des Amids sind charakteristisch. *Ht.*

hs. Über eine Gruppe therapeutisch wirksamer Säure-
In unseren Schlafmitteln sind die an C-Atome geketteten
Atome oder die an das C-Atom gebundenen Äthyl- und
en die Träger des hypnotischen Effektes. Nach Vf. ist aber
lösung des gesamten physiologischen Vorganges noch ein
ktor, die Hydroxylgruppe, nötig. In einigen Schlafmitteln
he zwar nicht vorhanden, bildet sich aber im Organismus,
rch Oxydation (Sulfone) oder Tautomerisation (Veronal).
Voraussetzungen ausgehend, hat Vf. nach neuen Schlaf-
cht und solche in den bromierten dialkylierten Amiden ge-
che im Organismus nach ihrer tautomeren Form reagieren.
äthylacetamid, $(C_2H_5)_2C(Br).C(NH).OH$, ist unter dem
ronal in den Handel gebracht worden. Smp. 66 bis 67°, l.
W., ll. in Ä. und A., sowie anderen organischen Solventien.
ylacetamid, Smp. 55 bis 56°. *Bromäthylpropylacetamid*, Öl.
hrer Wirkung dem Chloralhydrat überlegen. *Ht.*

le und H. Kleist. Veronal [2]). — Es werden die Eigen-
ıd Reaktionen des *Veronals* beschrieben, namentlich mit

hr. angew. Chem. 17, 1505—1509. — [2]) Arch. Pharm. 242, 401—406.

Rücksicht auf die Aufnahme dieser Verb. in das Arzneibuch. Beim Erwärmen mit Natriumcarbonat- oder Kaliumhydroxydlsg. zerfällt das Veronal in NH_3, CO_2 und diäthylessigsaures Kalium. Auch die physiologische Wirkung dieses Schlafmittels wurde von Vff. untersucht. Bakterizide Eigenschaften kommen demselben nicht zu. *Ht.*

F. Zernik. Neuronal[1]). — Das unter dem Namen *Neuronal* in den Arzneischatz eingeführte Hypnotikum ist *Diäthylbromacetamid* $C_6H_{12}ONBr = (C_2H_5)_2C.Br.CONH_2$. Vf., der die Eigenschaften des genannten Prod. bespricht, macht Vorschläge zur Charakterisierung desselben. *Tr.*

Albert Reich. Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde[2]). — *Formamid* und Isobutyraldehyd liefern bei Ggw. von Pyridin bei 170 bis 180° in schlechter Ausbeute *Isobutylidendiformamid* $(CH_3)_2CH.CH(NH.CHO)_2$, Nadeln, Smp. 172°, wl. in W., ziemlich l. in A., ll. in Ä. *Acetamid* und Propionaldehyd geben unter nämlichen Umständen *Propylidendiacetamid*, $CH_3.CH_2.CH(NH.CO.CH_3)_2$, seideglänzende Nadeln, Smp. 188°, wl. in W., ll. in A. und Ä., unl. in Bzl. *Ht.*

Max Reich. Über die Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde und von Formamid auf Acetophenon[3]). — *Dimethyläthylidendiacetamid*, $(CH_3)_2CH.CH(NH.CO.CH_3)_2$, aus Isobutyraldehyd und Acetamid bei 175° in Ggw. von Pyridin, Nadeln, Smp. 216°, ll. in A. und Ä., sehr wl. in kaltem W. Wird durch KOH verseift. *Hexylidendiacetamid* $CH_3.(CH_2)_4.CH(NH.C_2H_3O)_2$, aus Capronaldehyd und Acetamid, Blättchen, Smp. 145°, Löslichkeit wie bei vorgenannten Verbb. — Acetophenon, Formamid und $ZnCl_2$ liefern beim Erhitzen auf 170 bis 180° *Triphenylbenzol* und ein Basengemenge, welches wahrscheinlich aus *αγ-Diphenylpyridin* und *Phenylpyrimidin* besteht. *Ht.*

A. L. Lumière und F. Perrin. Einwirkung des Diäthylchlorformamids auf die Alkohole und Phenole[4]). — Die Rk. zwischen Diäthylchlorformamid und Alkoholen führt zu Verbb. $CO(OR).N(C_2H_5)_2$. *Diäthylurethan*, $CO(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$, Sdp. 169 bis 172°. Mit Diäthylcarbinol entsteht die Verb. $CO[N(C_2H_5)_2]O.CH(C_2H_5)_2$, in W. unl. Öl, Sdp. 206 bis 208°, mit symm. Dichlorhydrin, $CO[N(C_2H_5)_2].O.CH(CH_2Cl)_2$, Sdp. 259 bis 261°, mit Diäthylin, $CO[N(C_2H_5)_2].O.CH(CH_2.OC_2H_5)_2$, Sdp. 260 bis 262°. Mit gewöhnlichem Phenol wurde erhalten *Phenyldiäthylcarbamat*, $CO[N(C_2H_5)_2].OC_6H_5$, Sdp. 270 bis 271°, mit Resorcin, $C_6H_4[O.CO.N(C_2H_5)_2]_2$, $Sdp._{10}$ 236 bis 237° und mit Guajacol, $CO[N(C_2H_5)_2].OC_6H_4OCH_3$, Sdp. 299 bis 300°. *Ht.*

James Codrington Crocker und Frank Harold Lowe. Picrylderivate der Urethane und Thiourethane[5]). — Bei der Rk. zwischen Picrylchlorid, Thiocyanat und einem A. bildet sich zunächst Picrylthiocarbimid, welches sich dann mit dem A. zu einem 4-Thiourethan verbindet, auf das Picrylchlorid weiter unter Bildung eines Picriminothicarbonats einwirkt: $Pi.N:CS + ROH = Pi.N:C(SH)OR$; $Pi.N:C(SH)OR + Pi.Cl = Pi.N:C(S.Pi)OR + HCl$. [$Pi = C_6H_2(NO_2)_3$, R = Alkyl]. Ähnlich erfolgt die Rk. bei Anwendung eines Cyanats statt

[1]) Apoth.-Zeitg. **19**, 873—874. — [2]) Wien. Akad. Ber. **113**, 575—584. — [3]) Daselbst, S. 585—597. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 689—691. — [5]) Chem. Soc. J. **85**, 646—654.

vobei Picrylurethane und Picriminocarbonate entstehen. *lpicriminothiocarbonat*, $C_{16}H_{11}O_{13}N_7S$, Smp. 147°. *Amyl-thiocarbonat*, $C_{18}H_{15}O_{13}N_7S$, Smp. 138,5°. Das *Picryl-*$H_2O_6N_4S$, nicht schm. kristallisierendes Pulver. *Picryl-* $C_8H_6O_8N_4$, Smp. 192°. *Picryläthylurethan*, $C_9H_8O_8N_4$, *Äthylpicrylpicriminocarbonat*, $C_{15}H_9O_{14}N_7$, Smp. 222°. *urethan*, $C_{10}H_{10}O_8N_4$, Smp. 139°. *Picryl-iso-propylurethan*, *Picryl-iso-butylurethan*, $C_{11}H_{12}O_8N_4$, Smp. 134°. *Picryl-* $C_{12}H_{14}O_8N_4$, Smp. 131°. Die Lsgg. der Urethane in W., sessig sind gelb. Die Lsgg. in P.Ä. sind farblos. *Ht.*

ls und Paul Nawiaski. Über die Ester der Stickstoff- und einige ähnlich zusammengesetzte Verbindungen [1]). — ricarbonsäureester [2]) sowie andere ähnlich zusammen-bonsäureester lassen sich weder völlig noch partiell ver-ı erleiden eine Spaltung in CO_2, A. und Iminodicarbon-*inodicarbonsäuremethyläthylester*, $CH_3O.CO.NH.CO_2C_2H_5$, ıd Chlorkohlensäuremethylester (1 Mol.), sowie aus carb-ethyl und Chlorkohlensäureäthylester, Smp. 73°, ll. in W. · in kaltem Ä. *Stickstofftricarbonsäureäthyldimethylester*, $(CO_2CH_3)_2$, aus Urethan und 2 Moll. Chlorkohlensäure-lüssig, Sdp.$_{10}$ 127 bis 137°. Durch KOH wird er in äuremethyläthylester und durch NH_3 in allophansaures hyl übergeführt. *Stickstofftricarbonsäureäthyldiamylester*, Öl, Sdp.$_{13}$ 184 bis 185°. *Dicarboxäthylglycinester*, $CH_2.CO_2C_2H_5$, Smp. 36,5°, Sdp.$_{10}$ 152 bis 153°. Gibt *oxäthylamid*. *Oxalesterchlorid*, $Cl.CO.CO_2C_2H_5$, aus und Thionylchlorid, Sdp.$_{12}$ 109°. Setzt sich mit Imino-thylester und Na-Äthylat um zu *Dicarboxäthyloxamäthan*, $CO.CO_2C_2H_5$, flüssig, Sdp.$_{11}$ 170,5 bis 171,5°. *Äth-n*, $NH(CO.CO_2C_2H_5)_2$, aus Oxamäthan und Oxalester-1 bis 72°, Sdp.$_{13}$ 190°. *Äthoxalylcarboxäthyloxamäthan*, ıp. 47°. Wird zu Oxalsäure verseift. *Dicarboxäthyl-*$N(CO_2C_2H_5)_2$, Smp. 62°. NH_3 erzeugt Urethan und *Carboxymethylcarboxäthylanilin*, $C_{11}H_{13}O_4N$, Smp. 69°. *lanilin*, $C_{10}H_{11}O_4N$, Smp. 142 bis 143°. Zerfällt, mit in phenylcarbaminsaures und carbaminsaures Methyl. *äthylanilin*, $C_{13}H_{15}O_5N$, Smp. 68°, Sdp.$_9$ 188 bis 190°. *Ht.*

und K. Hofmann. Über Hydrazincarbonsäure [3]). — von CO_2 in eine gut gekühlte wäss. Lsg. von Hydrazin *arbonsäure*, $NH_2.NH.CO_2H$, aus. Weißes Pulver, be-sich zu zersetzen in CO_2 und *hydrazincarbonsaures* ches auch bei Dest. einer mit CO_2 gesättigten Hydrazin-om entsteht. Es schm. bei etwa 70°, ll. in W., geht bei lossenen Rohre zum Teil in *Carbohydrazid* über. Mit eester erhitzt, gibt es *Hydrazindisulfosäure*. *K-Salz*, $+ H_2O$. Hydrazincarbonsäure und sein Hydrazinsalz eies Hydrazin bei Dest. über CaO oder BaO. Die Verbb.

3672—3683. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1046. — [3]) Ber. 37,

können vielfach an Stelle von wasserfreiem Hydrazin angewan
werden. *Ht.*

W. Urban. Über alkylierte d-Butylthioharnstoffe und -Har stoffe [1]). — Die Untersuchung wurde hauptsächlich vorgenommen, u Material zum Studium der Frage von der Abhängigkeit des Drehung vermögens optisch aktiver Körper von ihrem atomistischen Bau sammeln. Gute Dienste müßte hierbei ein Körper leisten, der fäh wäre, möglichst viele einfache Rkk. einzugehen, ohne daß die Asymmet des C-Atoms aufgehoben würde. Einen solchen fand Vf. im sekundär d-Butylsenföl. Versuche, das d-Butylamin aus sekundärem r-Butylam durch Spaltung mit aktiven Säuren zu gewinnen, schlugen fehl. [Spät hat Thomé [2]) diese Spaltung mit Weinsäure durchgeführt.] Etw bessere Resultate wurden durch Überführung des Amins in Butyloxami säure und Salzbildung mit Strychnin gewonnen. Als Material für d Untersuchungen wurde jedoch das natürliche sekundäre d-Butylsen aus Cochleariaöl benutzt. Es wurde durch Einw. von Aminen in d betreffenden Thioharnstoffe übergeführt und aus diesen die entspreche den Harnstoffe gewonnen. *d-Butylthioharnstoff*, $C_5H_{12}N_2S$, Smp. 13 *Methylbutylthioharnstoff*, $C_6H_{14}N_2S$, Smp. 84°. *Äthylbutylthioharnst* $C_7H_{16}N_2S$, Smp. 67°. *Dimethylbutylthioharnstoff*, $C_7H_{16}N_2S$, Smp. 5 *Propylbutylthioharnstoff*, $C_8H_{18}N_2S$, Smp. 53°. *Iso-Propylbutylthioharnst* $C_8H_{18}N_2S$, Smp. 112 bis 112,5°. *N-d-Dibutylthioharnstoff*, $C_9H_{20}N$ Smp. 32°. *Iso-Butyl-d-butylthioharnstoff*, $C_9H_{20}N_2S$, Smp. 51°. ***r-d-I*** *butylthioharnstoff*, $C_9H_{20}N_2S$, Smp. 113°. *Tertiärer Butyl-d-butylth harnstoff*, Smp. 132°. *Diäthylbutylthioharnstoff*, $C_9H_{20}N_2S$, Smp. 60 60,5°. *Iso-Amylbutylthioharnstoff*, $C_{10}H_{20}N_2S$, Smp. 43 bis 44°. ***Hex*** *butylthioharnstoff*, $C_{11}H_{24}N_2S$, Öl. *Di-iso-butyl-d-butylthioharnst* $C_{13}H_{28}N_2S$, Smp. 33°. *Di-iso-amylbutylthioharnstoff*, $C_{15}H_{32}N_2S$, Öl. ***All*** *butylthioharnstoff*, $C_8H_{16}N_2S$, Smp. 31,5 bis 32°. *Piperidylbutylth harnstoff*, $C_{10}H_{20}N_3S$, Smp. 114°. *Phenylbutylthioharnstoff*, $C_{11}H_{16}N$ Smp. 88°. *Benzylbutylthioharnstoff*, $C_{12}H_{18}N_2S$, Smp. 58°. *Dibenz butylthioharnstoff*, $C_{19}H_{24}N_2S$, Smp. 56°. *Tetrahydrochinolylbutylth harnstoff*, $C_{14}H_{20}N_3S$, Smp. 40°. *Tetrahydro-iso-chinolylbutylthioharnst* Smp. 117°. *α-Naphtylbutylthioharnstoff*, $C_{15}H_{18}N_2S$, Smp. 135° u *β-Naphtylbutylthioharnstoff*, Smp. 120°. Bei Einw. von Br und J a Allyl-d-butylthioharnstoff (Butylthiosinamin) erhielt Vf., analog d Verhalten bei Thiosinamin, durch Ringschluß gebildete Basen, $C_8H_{16}BrN$ Smp. 92 bis 93°, und $C_8H_{16}JN_2S$, Smp. 114°. Von entschwefelt d-Butylharnstoffen wurden folgende dargestellt: *d-Butylharnst* $C_5H_{12}N_2O$, Smp. 166°. *Äthylbutylharnstoff*, $C_7H_{16}N_2O$, Smp. 92°. *Prop butylharnstoff*, $C_8H_{18}N_2O$, Smp. 80°. *Iso-Propylbutylharnstoff*, Smp. 13 *Phenylbutylharnstoff*, $C_{11}H_{16}N_2O$, Smp. 150°. *N-d-Dibutylharnst* $C_9H_{20}N_2O$, Smp. 47°. *r-d-Dibutylharnstoff*, Smp. 132°. *Di-iso-but d-butylharnstoff*, $C_{13}H_{28}N_2O$, Smp. 84°. *Benzylbutylharnstoff*, $C_{12}H_{18}N$ Smp. 105°. *Dibenzylbutylharnstoff*, $C_{19}H_{24}N_2O$, Smp. 69°. Die Drehun größe sämtlicher dieser Verbb. wurde bestimmt, mit einander verglich und Schlußfolgerungen in bezug auf den Einfluß der Größe und K stitution der Alkyle auf das Drehungsvermögen gezogen. *Ht.*

---

[1]) Arch. Pharm. 242, 51—80. — [2]) Ber. 36, 582; JB. f. 1903, S. 10

Edward Fawsitt. Die Zersetzung des Methylcarbamids [1]).
vindigkeit der hydrolytischen Rk.: $NH_2.CO.NH.CH_3$
$CO_2 + NH_3 + NH_2.CH_3$, wurde bei Anwendung von
lkali und W. untersucht. Die Zersetzung durch Säuren,
. erster Ordnung ist, ist der beim Carbamid sehr ähnlich.
gkeitskonstante (Anwendung von HCl, Temperatur 99,2°)
ungefähr die Hälfte von der des Carbamids (101). Bei
ht zunächst Methylcyanat, welches dann durch Säuren
Eine direkte Hydrolyse von Methylcarbamid ist nur in
. merklich. *Ht.*

er Findlay. Gefrierpunktskurven dynamischer Isomeren:
cyanat und Thiocarbamid [2]). — Es wurden die Gefrier-
mischen aus *Ammoniumthiocyanat* und *Thiocarbamid* bei
gehalt des letzteren von 9,1 bis 51,9 bestimmt. Die er-
ist eine solche der einfachsten Form. Sie besteht aus
nit dem eutektischen Punkt bei 104,5°, wenn das Gemisch
arbamid enthält, und zeigt, daß keine Verbb. zwischen
mischkomponenten sich bilden. Die Smpp. der beiden
sich wegen der isomerischen Umwandlung nicht genau
s die wahren Smpp. nimmt Vf. für NH_4-Thiocyanat 149°,
id eine Temperatur etwas über 170° an. Der natürliche
bis 115°. Das Ammoniumsalz stellt die stabilere Form
rmeentw. bei der Transformation von NH_4-Thiocyanat
d und umgekehrt findet nicht statt. *Ht.*

fmann und K. L. Gonder. Verbindungen von Wismut-
harnstoff [3]). — Es wurden aus Wismutnitrat folgende Verbb.
$SN_2H_4)_3(NO_3)_2OH$, citronengelbe Blättchen, $Bi(CSN_2H_4)_3$
H_3, rotgefärbte Kristalle, und ein basisches Salz
$_{21}$, wahrscheinlich $Bi(CSN_2H_4)_5.(NO_3)_2OH$, rotgefärbte
s Wismutchlorid wurden gewonnen: $Bi(CSN_2H_4)_2Cl_3$,
Rosetten, und $Bi(CSN_2H_4)_3Cl_3$, rot schillernde Kriställ-
Verbb. bieten die Möglichkeit, die leicht hydrolysierbaren
ristallisierenden Wismutsalze aus wäss. und alkoh. Lsg.
gut charakterisierten Thioharnstoffverbb. abzuscheiden *Ht.*

cher und Otori. Nachweis des Guanidins unter den bei
auung des Pankreas entstehenden Körpern [4]). — Das
de hier aus der Histidinargininfraktion [durch Fällung mit
$a(OH)_2$] als Pikrat abgeschieden. *Ht.*

Schenck. Zur Kenntnis einiger physiologisch wichtiger
— Folgende Verbb. eignen sich zur Charakterisierung der
asen. *Guanidincadmiumchlorid*, $CH_5N_3.HCl.2CdCl_2$,
istallinischer Niederschlag, in kaltem A. fast unl., l. in
mp. 390 bis 395°. *Biuretcadmiumchlorid*, $(C_2H_5N_3O_2)_2$
llinischer Niederschlag, unl. in kaltem A., Smp. 255 bis
cadmiumchlorid, $C_6H_9N_3O_2.HCl.CdCl_2$, wie die vorigen,

Soc. J. **85**, 1581—1591; Chem. News **89**, 273. — [2]) Chem. Soc.
— [3]) Ber. **37**, 242—245. — [4]) Centralbl. Physiol. **18**, 248—251;
tr. **75**, II, 672; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1054. — [5]) Zeitschr.
43, 72—73.

Smp. 270 bis 275°. *Kupfersalz des Arginins*, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 . Cu(NO$
$+ 2 H_2O$, schön blau, Smp. 226°. Alle diese Verbb. sind ll. in W.

R. Stollé und K. Hofmann. Über Diamidoguanidin[1]). — Im A
schluß an die nachstehend referierte Untersuchung wurde das *Diami
guanidin*, $HN:C(NH.NH_2)_2$, durch Einleiten von Chlorcyan in e
äth. Lsg. von wasserfreiem Hydrazin dargestellt. *HCl-Salz*, CH_7N_5, H
Pulver, Smp. 174°, ll. in W. *Dibenzylidendiamidoguanidinhydrochlor*
$C_{15}H_{15}N_5$, HCl, blaßgelbe Nädelchen, Smp. 232°. Die *freie Base* bil
gelbe Nädelchen, Smp. 176°, ll. in Ä. und heißem A., unl. in W.

R. Stollé. Über Triamidoguanidin[2]). — Durch längeres Erhitz
von Hydrazinhydrat mit Tetrachlorkohlenstoff im Ammoniakstrom e
steht das *salzsaure Salz des Triamidoguanidins*, $(NH_2.NH)_2C(N.NH$
HCl, Nädelchen, Smp. 228°. Wird das Salzgemisch mit Benzaldeh
ausgeschüttelt, so entsteht neben Benzalazin das Hydrochlorid des *T
benzylidentriamidoguanidins*, welches in Ä. unl. ist. Die freie Benzylide
base, $C_{22}H_{20}N_6$, hellgelbe Nädelchen, Smp. 196°, spaltet, mit ve
Säuren getrocknet, Benzaldehyd und zugleich Hydrazin unter Bildu
von Carbohydrazid ab. *Ht.*

Georg Korndörfer. Untersuchungen über das Glycocyamin u
das Glycocyamidin[3]). — Vf. hat die nach Strecker, durch Einw. v
Cyanamid auf Sarkosin, und die nach Nencki und Sieber, durch E
hitzen von Guanidincarbonat mit Glycocoll, gewonnenen Guanidiness
säuren miteinander verglichen und als vollkommen identisch gefunde
Die abweichenden Angaben über die Löslichkeit der auf verschieden
Wege dargestellten Säuren sind auf einen Irrtum zurückzuführen. D
von Nencki und Sieber festgestellte Löslichkeit in W., 1 : 226, ist d
richtige. *Pt-Salz*, $(C_3H_7N_3O_2, HCl)_2, PtCl_4 + 2 H_2O$. Als Spaltung
prodd. der *Guanidinessigsäure* werden beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ NH
CO_2, Glycocoll und Hydantoinsäure (Smp. gefunden 171 bis 173°) g
funden. Die Verb. läßt sich sowohl durch Schmelzen des Hydrochlori
als durch Erhitzen desselben mit rauchender HCl auf 140° in *Gly
cyamidin* überführen. Das erstgenannte Verfahren ist mehr zu empfehl
Au-Salz, $C_3H_5N_3O, HAuCl_4$ und $C_3H_5N_3O, AuCl_3$, Smp. 153 bis 15
Ag-Verb., $C_3H_4N_3OAg$. Außerdem gibt es noch Ag-ärmere, salpet
säurehaltige Verbb. Beim Erhitzen des Glycocyamidins mit Methylalkoh
und Methyljodid bildet sich *Glycocyamidinmethyljodid*, $C_3H_4(CH_3)N_3$
HJ, schm. noch nicht bei 245°, mit dem HJ-Salz des Kreatinins nic
identisch. *Glycocyamidinmethylchlorid*, $C_3H_4(CH_3)N_3O$, HCl, schm. no
nicht bei 245°. *Pt-Salz*, $[C_3H_4(CH_3)N_3O, HCl], PtCl_4 + 2 H_2O$, Sm
207°. *Au-Salz*, $C_3H_4(CH_3)N_3O, HCl, AuCl_3$, Smp. 168°. Durch B
handlung des Jodids mit Silberoxyd bildet sich eine mit dem Kreatin
isomere *Methylguanidinessigsäure*, $C_3H_6(CH_3)N_3O$, kristallisiertes Pulv
schm. gegen 220°. Durch Spaltung derselben mit $Ba(OH)_2$ entsteh
NH_3, Methylamin, Glycocoll und Hydantoinsäure. Bei Methylierung d
Glycocyamidins wird also das H-Atom der Guanidinimidgruppe dur
CH_3 ersetzt. *Ht.*

---

[1]) Ber. 37, 4524—4525. — [2]) Daselbst, S. 3548—3549. — [3]) Arch. Phar
242, 620—640; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1055.

son. Isokreatinin und dessen Identität mit Kreatinin [1]).
hesen [2]) aus Fischfleisch isolierte „Isokreatinin" ist ein
gelben Farbstoff verunreinigtes Kreatinin. Es stimmt in
aften mit dem Kreatinin überein. Alle Angaben Thesens
ne Verschiedenheiten werden vom Vf. widerlegt. — Der
ischen Fischfleisches an Kreatinin beträgt beim Dorsch
Heilbutte 0,17 und bei der Makrele 0,22 Proz. Als neue
beschrieben: *Weinsaures Kreatinin*, $(C_4H_7ON_3)_2 . C_4H_6O_6$,
W., wl. in A. Zersetzungspunkt 207 bis 209°. *Oxalsaures*
$H_7ON_3)_2 . C_2H_2O_4$, Prismen, l. in W., schwer l. in A. *Ht.*

dörfer. Über das Isokreatinin [3]). — Poulsson (s. vor-
rat) hat den Nachweis geführt, daß das von Thesen aus
che isolierte *Isokreatinin* mit dem gewöhnlichen Kreatinin
Vf. hat sich mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt
selben Resultate gelangt. Die Entfärbung des Isokreatinins
Überführung in das Pt-Salz bzw. in das Hydrochlorid,
e in Form und Zus. mit dem gewöhnlichen Kreatinin voll-
ein. Auch in den Goldsalzen und den Pikraten, in den
hältnissen, Refraktion, Reduktionsvermögen, Verhalten
anganat, sowie in den gesamten Rkk. ließ sich zwischen
eatininen keine Verschiedenheit konstatieren. *Ht.*

Korndörfer. Über das Kreatinin [4]). — Beim Erhitzen
mit Methylalkohol und Jodmethyl entsteht neben HJ-
tininmethyljodid, $C_4H_6(CH_3)N_3O$, HJ, Nadeln, Smp. 212°.
ylchlorid, $C_4H_6(CH_3)N_3O$, HCl. *Au-Salz*, $C_4H_6(CH_3)N_3O$,
Pt-Salz, $(C_5H_9N_3O, HCl)_2$, $PtCl_4 + {}^1/_2 H_2O$. *Pikrat*, Smp.
Zerlegen des Kreatininmethylchlorids mit K-Carbonat er-
freie kristallinische *Methylkreatinin*, $C_4H_6(CH_3)N_3O$. Es
e quaternäre Ammoniumbase vor. Bei Versuchen, die Base
thyljodid zu behandeln, wurde wesentlich Methylkreatinin-
rhalten. In den Mutterlaugen fanden sich doch Basen,
eferten, und zwar große Oktaëder vom Smp. 169 bis 170°
er Menge kleine nadelförmige Kristalle. Die erstgenannten
s. $[C_4H_5(CH_3)_2N_3O, HCl]_2PtCl_4$, und deuten auf die Bil-
eifach methylierten Kreatinins. *Ht.*

lm. Über das β-Alakreatin [β-Guanidinpropionsäure] [5]). —
n Isomeren des Kreatins ist das β-Alakreatin nur wenig
n und das entsprechende β-Alakreatinin war überhaupt
kannt. Vf. stellte das *β-Alakreatin* (Smp. 206 bis 213°)
und Cyanamid dar. *Pt-Salz*, $(C_4H_9N_3O_2, HCl)_2$, $PtCl_4$,
ristalle, Smp. 184°. *Au-Salz*, $C_4H_9N_3O_2$, HCl, $AuCl_3$,
130 bis 133°. Durch Erhitzen der Base für sich läßt
lakreatinin nicht gewinnen, wohl aber in Anwesenheit
lzsäure bei 125 bis 130°. *Hydrochlorid*, $C_4H_7N_3O$, HCl,
Kristalle, Smp. 268 bis 271°. *Pt-Salz*, $(C_4H_7N_3O, HCl)_2$,
rot, Smp. 220°. *Au-Salz*, $C_4H_7N_3O$, HCl, $AuCl_3$, dünne

xperim. Pathol. u. Pharmakol. 51, 227; Ref. Chem. Centr. 75,
. f. 1898, S. 1454. — [3]) Arch. Pharm. 242, 373—379. — [4]) Da-
648. — [5]) Daselbst, S. 612—619.

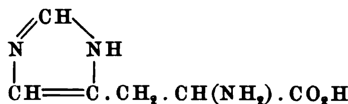
Nadeln, Smp. 202°. Die freie Base ist labil. Bei Behandlung d HCl-Salzes mit Bleioxyd sowie mit Silberoxyd und W. geht es größte teils in *β*-Alakreatin über. *Ht.*

E. Schulze und N. Castoro. Beiträge zur Kenntnis der in d ungekeimten Pflanzensamen enthaltenen Stickstoffverbindungen [1]. — den Pflanzensamen sind neben Proteïnstoffen fast immer nichtprotei artige Stickstoffverbb. in kleiner Menge vorhanden. Wie viel Stickst auf die letzteren fällt, läßt sich mit Hilfe der Stutzerschen Metho bestimmen, und wechselt bei verschiedenen Samen zwischen 2,5 u 11,4 Proz. des Gesamtstickstoffs. Um die Natur dieser Verbb. zu b stimmen, wurden einige Samenarten untersucht. Bei den Samen d gelben Lupine *(Lupinus luteus)* wurden als solche Körper *Arginin* u *Vernin* nachgewiesen und daneben in kleiner Menge *Tyrosin* und *Asp ragin.* In den Samen der Sonnenblume *(Helianthus annuus)* fand sich *Arginin*, sowie kleine Quantitäten von *Cholin* und *Betaïn*. In d Weizenkeimen *(Triticum vulgare)* wurden *Asparagin*, *Arginin*, *Alla toin*, *Cholin* und *Betaïn*, und in den Erdnußkeimen *(Arachis hypogae* *Arginin*, *Tyrosin*, *Vernin* und *Cholin* nachgewiesen. *Ht.*

E. Schulze. Über das Vorkommen von Hexonbasen in den Knoll der Kartoffel [Solanum tuberosum] und der Dahlie [Dahlia variabilis] — Aus der Ähnlichkeit zwischen dem Saft etiolierter Keimpflanzen u dem vieler Knollen und Wurzeln in bezug auf in ihnen enthalte kristallisierbare Stickstoffverbb. ließ sich vermuten, daß in den letzter auch Hexonbasen vorkommen würden. Dies hat sich auch bestäti In dem Safte aus Kartoffelknollen konnte Vf. *Arginin*, *Lysin* und *Histid* nachweisen und außerdem geringe Mengen einer Base, die höchst wah scheinlich *Trigonellin* ist. Gleichfalls wurde in den Dahlieknollen d Vorkommen des Arginins nachgewiesen. *Ht.*

E. Schulze. Über Methoden, die zur Darstellung organisch Basen aus Pflanzensäften und Pflanzenextrakten verwendbar sind [3]. Vf. gibt eine genaue Schilderung des Untersuchungsganges, welcher befolgen ist, wenn neben den häufiger vorkommenden Basen, wie Chol und Betaïn, auch Hexonbasen *(Arginin, Histidin, Lysin, Ornithin)* u einige andere Stickstoffverbb. *(Stachydrin, Guanidin, Trigonellin)* nac zuweisen sind. *Ht.*

Herm. Pauly. Über die Konstitution des Histidins [4]. — A dem chemischen Verhalten des *Histidins* zieht Vf. den Schluß, daß d selbe ein Imidazolderivat ist und etwa die Formel



besitzt, welche die nahe Verwandschaft zum Arginin erkennen lä *Histidinmethylesterdichlorhydrat*, $C_5H_8N_3 . CO_2CH_3$, $2\,HCl$, in W. Prismen, Smp. 196°. *Dinaphtalin-β-sulfohistidin*, $(C_{10}H_7SO_2)_2 . C_6H_7N_3$ atlasglänzende Nädelchen, fast unl. in W., Smp. 149 bis 150°. Mit I

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 455—473. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 5 331—343; Ref. Chem. Centr. 75, I, 526. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 59, 344—3 Ref. Chem. Centr. 75, I, 546. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 508—518.

osäure kuppelt sich Histidin zu einem Farbstoff, der in
range, in alkalischer dunkelkirschrot gefärbt ist. Diese
empfindliches Mittel, Histidin bei Abwesenheit von Tyrosin
Ht.

Ratz. Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die
alonsäure und ihrer Homologen [1]). — Vf. hat seine Unter-
ber Nitromalonamid fortgesetzt. Die Konstitution dieser
es daraus entstehenden Nitroacetamids konnte noch nicht
werden. Sie besitzen einen desmotropen Charakter, indem
als echte Nitrokörper reagieren, andererseits als Isonitro-
rhalten. Der Nitromalonester läßt sich nicht in das Amid
Versetzt man die äth. Lsg. mit alkoh. NH_3, so bildet sich
fettglänzende Schuppen, Smp. 152 bis 153°. Unter Druck
itzt, wird der Nitroester gespalten. *I. Reaktionen des
ids.* Das Nitromalonamid verwandelt sich beim Kochen
sg in Isonitrosomalonamid, $(NH_2.CO)_2C:NO(OH)$
$)_2C:N.OH + O$. Mit konz. HCl zerfällt es glatt in
, Ameisensäure, NH_3 und CO_2 (analog wie Nitromethan),
h KOH nur die eine $CO.NH_2$-Gruppe abgespalten wird
e sowie *Nitroacetamid*, $CH_2(NO_2).CO.NH_2$, entstehen.
ildet Nädelchen, zers. sich bei 97 bis 98°, ll. in W. und A.
basische Säure. NH_4-Salz, Nadeln, Smp. 146 bis 147°.
NH_3 im Überschuß bilden sich Nitroacetamid und Harn-
säure). Wird das Nitromalonamid mit W. versetzt und Br
t, so entsteht *Bromnitromalonamid*, $C_3H_4O_4N_3Br$, Nadeln,
132°, ll. in W. und A., wl. in Bzl. *II. Reaktionen des
s.* Das Amid liefert bei Einw. verd. Säuren und Alkalien
ationsprod., welches von KOH unter Abgabe von NH_3
l. Bei der Dest. mit konz. KOH (5 Moll.) resultiert eine
äure, $C_4H_5O_7N_3$, ll. in W., aus Chlf. in Nadeln, Smp. 45°.
$^1/_2$ n-KOH (8 Moll.) bei 100° bildet sich die mit dem Nitro-
Methazonsäure, $C_2H_4O_3N_2$, Prismen oder Tafeln, Smp. 61°
starke Säure, wird noch leichter als das Nitromalonamid
ibromid des Nitroacetamids, $C_2H_2O_3N_2Br_2$, aus der wäss.
gewonnen, Nadeln (aus W.), ll. in A. Bei Einw. von
im Kochen mit A. bildet sich Dibromnitromethan, welches
ränderlem Dibromnitroacetamid zu Tribromnitromethan,
amid und Nitroacetamid umsetzt. Wendet man stark
g. an, so resultiert neben Tribromnitromethan *Monobrom-*
Nadeln, Smp. 79°. Aus dem Ag-Salz des Nitroacetamids
ids entsteht die *Verb.* $C_3H_6O_3N_2$, in W. wl., kristallisierte
12°, neben einem zweiten Körper, welcher mit KOH eine
$_5N_3$, liefert, Smp. 101°. Die Reduktion des Nitroacetamids
Cl führte nicht zur Aminoessigsäure, sondern zu einer
rscheinlich eine Hydroxylaminosäure ist. Versuche, das
synthetisch darzustellen, waren resultatlos. *Ht.*

Annie Whiteley. Das Oxim des Mesoxamids (Isonitroso-
d einige verwandte Verbindungen. III. Tetrasubstituierte

[1]) Akad. Ber. 113, 331—388.

Derivate [1]). — In einer früheren Abhandlung [2]) hat Vf. eine Ve
Smp. 192° als *isomeres Isonitrosomalondimethylanilid* beschriebe
weiterer Untersuchung hat sich gezeigt, daß sie die Zus. C_{17}H
oder $C_{17}H_{17}O_3N_3$ besitzt und bei der Reduktion eine um 2H-At.
Verb., Smp. 185 bis 186°, gibt. Sie löst sich in Alkali auf und
Lsg. wird durch Säuren eine Säure $C_9H_8O_3N_2$ niedergeschlage
256°. Von der Verfasserin neubeschriebene Verbb. sind folgende:
malondimethylanilid, $C_{17}H_{19}N_3O_2$, Prismen, Smp. 108°. *Nitr*
dimethylanilid, $C_{17}H_{17}N_3O_4$, farblose Prismen, Smp. 156°, welch
Kochen mit Piperidin *Dioxymalondimethylanilid* (?), $C_{17}H_{18}N_2O_4$, Sm
liefert. *Malontetraphenylamid*, $CH_2[CO.N(C_6H_5)_2]$, aus Malonchlo
Diphenylamin, Prismen, Smp. 219 bis 220°. *Isonitrosomalontetra*
amid, $C_{27}H_{21}N_2O_2(NO)$, blaßgelbe Prismen, Smp. 237 bis 238°.
malontetraphenylamid, $C_{27}H_{21}N_2O_2(NH_2)$, Prismen, Smp. 200 b
Nitromalonanilid, $C_{15}H_{13}N_3O_4$, Smp. 141°. *Aminomalonanilid*, C_{15}H
Smp. 141 bis 142°. *Malonmonophenylamid*, $C_9H_{10}N_2O_2$ +
Smp. 153 bis 154°. Sein *Isonitrosoderivat* schm. bei 180 bis 18

L. Tschugaeff. Über eine Reihe komplexer Verbindun
Succinimids [3]). — Wäss. Ammoniak erzeugt in einer alkoh. L
Kupferchlorid und *Succinimid* einen kristallisierten Niederschlag
Zus. $(C_4H_4NO_2)_2Cu.2NH_3$, kupferrote Nadeln. Entsprechende
geben Amine. *Allylaminverb.*, $(C_4H_4NO_2)_2Cu.2C_3H_5.NH_2$,
mit Metallglanz. *Benzylaminverb.*, $(C_4H_4NO_2)_2Cu.2C_7H_7.NH_2$,
dunklere Farbe. Die Fähigkeit, solche Verbb. zu bilden, kom
anderen Amiden zu, wie Phtalimid, Glutarimid u. a. Arbeitet
Wasserlsg., so wird eine andere Reihe Derivate von blauer bz
violetter Farbe erhalten. *Ammoniakverb.*, $(C_4H_4NO_2)_2Cu.NH_3$ +
lange, dunkelblaue Kristalle. *Methylaminverb.*, $(C_4H_4NO_2)_2$C
$.NH_2 + 3H_2O$, violette Kristalle. Nickelchlorid erzeugt ähnlic
gefärbte Succinimidverbb.

Arnaldo Piutti. Über die Dichte der Asparagine [4]). — A
anlassung des Vfs. hatte Boggio [5]) an den beiden stereoi
β-Asparaginen D.-Bestimmungen gemacht und dabei im Ge
mit dem Verhalten anderer stereoisomerer Körper Unterschiede g
(für das linksdrehende 1,548, für das rechtsdrehende 1,528). Vf
die Versuche wieder auf. Er bedient sich der Schwebemethod
Anwendung von Bromoform und Toluol, deren Vermischung i
kleinen App. bei Abschluß von der äußeren Luft bewirkt wird.
Arbeiten im Thermostaten werden Fehler durch Temperaturschwan
vermieden, und es werden zur Messung die schwersten Kristalle
bei denen die geringsten Mutterlaugeneinschlüsse zu vermuten
Auf diese Weise wird bei 14,8° für Links-*β*-asparagin 1,54
Rechts-*β*-asparagin 1,5433 gefunden. Die DD. sind also als i
zu betrachten. — Es werden dann noch Bestimmungen an ina
α-Asparagin gemacht. Es wird für die D. bei 14,8° der Wert
gefunden.

---

[1]) Chem. News 89, 235—236. — [2]) JB. f. 1903, S. 1057. — [3])
1479—1481. — [4]) J. chim. phys. (Guye) 2, 515—526; Gazz. chim.
II, 36—46. — [5]) Gazz. chim. ital. 18, 477; JB. f. 1888, S. 1819.

aum. Berichtigung[1]). — Vf. berichtigt seine Mitteilung,
gelang[2]), Benzoylasparagin zu gewinnen, dahin, daß aus
ch der Fischerschen Methode mit Benzoylchlorid zwar
r entsteht, daß aber dessen Eigenschaften darauf hin-
eim Benzoylieren ein Teil des Asparagins zu Asparagin-
wird. *Schm.*

Sellier. Beitrag zur Kenntnis des Glutamins[3]). — Vf.
amin, welches bisher nur in Futterrüben nachgewiesen
em Saft der Zuckerrüben isoliert. Aus 12 l Saft wurden
erhalten. Es kristallisiert aus W. bei Zusatz von A. in
chen, schwer l. in A. Glutamin verhält sich wie eine sehr
re. $[\alpha]_D^{20} = + 6{,}15^0$ in 1 $^0/_0$iger wäss. Lsg. Schulze und
aben beim Glutamin keine optische Aktivität beobachtet,
ie Existenz von optischen Isomeren annimmt. *Ht.*

Über die optisch-isomeren Benzylmalamidsäuren[4]). —
Prüfung der Angaben von Giustiniani[5]) über zwei links-
nere (α- und β-) Benzylmalimide und der gegenteiligen von
und Herz[6]) untersuchte Vf. die schon früher[7]) dargestellten
dsäuren genauer, um von diesen zu den Benzylmalimiden
d-β-Benzylmalamidsaures Benzylamin, $C_{18}H_{22}N_2O_4$, wird
von 3 Moll. Benzylamin auf 1 Mol. l-Brombernsteinsäure
vom Smp. 152 bis 153^0 gewonnen. $[\alpha]_D^{20} = + 31{,}43^0$ für
thylalkohol. HCl fällt aus der wäss. Lsg. glänzende Blätt-
Benzylmalamidsäure, C_7H_7–NH–CO–CH_2–CH(OH)–COOH,
und Äthylalkohol, praktisch unl. in Ä. 100 Tle. W. lösen
Tle. Smp. 130 bis 131^0. $D._4^{18} = 1{,}347$. $[\alpha]_D^{20} = + 13{,}6^0$
Methylalkohol. Das *Natriumsalz*, $C_{11}H_{12}NO_4Na$, zeigt
,8^0 für $c = 2{,}95$ in W. *Silbersalz*, $C_{11}H_{12}NO_4Ag$, licht-
Niederschlag. Mit Benzoylchlorid gibt die Säure ein
erivat vom Smp. 125^0. — *l-β-Benzylmalamidsäure* in ähn-
aus d-Chlorbernsteinsäure dargestellt, stimmt in allen an-
enschaften mit der d-Säure überein, nur ist die Drehung
zt. — *i-β-Benzylmalamidsäure* wird ebenso aus i-Brombern-
rgestellt. Sie schm. ebenfalls bei 131^0, ist aber schwerer l.
ösen bei 18^0 0,820 Tle.) und spez. schwerer ($D._4^{18} = 1{,}360$).
entnerszwer[8]) gemäß der Schmelzpunktskurve eine race-
Ihr Benzylaminsalz schm. bei 149^0, das Benzylderivat bei
tylderivat bei 111^0. Die Waldensche[9]) Regel über den Zu-
von Smp., D. und Löslichkeit bei Racemkörpern bestätigt sich
t. Daß die vorbeschriebenen Säuren Benzylmalamidsäuren
va Asparaginsäuren sind, folgt außer aus ihrem leichten
Äpfelsäurebenzylimide daraus, daß sie (wie speziell an der
ewiesen wurde) durch Behandlung ihres aus dem Silber-

7, 4756. — [2]) Daselbst, S. 2950. — [3]) Bull. l'Assoc. Chim. de
21, 754—760; Ref. Chem. Centr. 75, I, 789. — [4]) Ber. 37,
[5]) Gazz. chim. ital. 22, I, 169; 23, I, 173; JB. f. 1892, S. 1777;
3. — [6]) Ber. 30, 1582; JB. f. 1897, S. 1842. — [7]) Chem. Centr.
Vgl. Ber. 35, 2460. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 715; JB.
. — [9]) Ber. 29, 1692; JB. f. 1896, S. 150.

salz dargestellten *Methylesters*[1]) mit Benzylamin ein *Dibenzyl*
C_7H_7–NH–CO–CH_2–CH(OH)–CO–NHC_7H_7, geben, welches i
ist mit der Verb., die aus l-Äpfelsäurediäthylester und Benzyla
steht. Smp. 157°. 100 ccm Methylalkohol lösen bei 18° 1,590 T
Eine solche Lsg. hat $[\alpha]_D^{18} = - 36,1°$. Dasselbe Dibenzylamid
auch neben Benzylmalimid beim Erhitzen von l-benzylmalami
Benzylamin auf 160° im CO_2-Strom, sowie von l-Brombernste
anhydrid mit Benzylamin. Die β-Stellung der Amidogruppe
Analogie der Malamidsäuren angenommen worden, für welc
Stellung nachgewiesen ist[2]).

O. Lutz. Über die Benzylmalimide von Giustiniani[3]).
stiniani[4]) hatte angegeben, daß durch Erhitzen von saure
saurem Benzylamin auf 200 bis 210° zwei optisch-aktive isomer
scheinlich strukturisomere) Imide entstehen, ein *β-Benzylmali*
Smp. 105° und $[\alpha]_D = - 48,15°$ und ein *α-Benzylmalimid* v
114° und $[\alpha]_D = - 24,32°$. Ladenburg und Herz[5]) fanden bei
holung der Versuche Giustinianis, daß nur das β-Imid existier
Smp. sie bei 102° fanden, daß das α-Imid dagegen ein Geme
ersteren mit racemischem, wohl durch die hohe Temperatur ge
Imid sei. Dieser Befund wird vom Vf. im wesentlichen bestätig
besonders durch Hinzuziehung der Benzylmalamidsäuren (s. v
fester begründet und in Einzelheiten berichtigt. Reines Imid
auf jenem Wege überhaupt nicht gewinnen, die durch fraktioni
stallisation erhaltene höchstdrehende Fraktion vom Smp. 104
hatte $[\alpha]_D = - 53,25°$ für $c = 2$ in absol. A. Die Darstell
reinen Imide gelang erst durch Erhitzen der Benzylmalamidsäu
so erhaltene *r-Benzylmalimid*, CH_2–CO / CH(OH)–CO > NC_7H_7, hat den S
sein *Benzoylderivat* 100 bis 101°. *d-Benzylmalimid* hat den S
$[\alpha]_D^{18} = + 58,67°$ für $c = 2$ in A., seine Benzoylverbindung s
126 bis 127° und hat $[\alpha]_D = + 24,7°$ für $c = 2$ in Aceton. I
Eigenschaften besitzt das (linksdrehende) Imid aus l-Benzylmalam
d-Benzylmalimid läßt sich durch vorsichtige Behandlung mit k
kalilsg. (gleiche Moll.) fast quantitativ in reine d-Benzylmalar
zurückverwandeln. Auch die von Giustiniani beschriebenen k
graphischen Unterschiede zwischen β- und α-Imid wurden au
Während das d-Imid rhombisch kristallisiert, ist das System des
das je nach den Lösungsmitteln in Nadeln oder Blättchen krist
das monokline. Am Schlusse werden die Smpp. und Löslichke
Gemischen der optisch-isomeren Benzylmalimide durch Kurv
gestellt und an ihnen die Schwierigkeit der Reinigung der Prod
bloßes Umkristallisieren erklärt. Die Kurven entsprechen dem
Typus Roozebooms[6]); sie sind durch großen Umfang des race
Gebietes ausgezeichnet.

---

[1]) Derselbe kristallisiert aus heißem A. in schönen Täfelchen
105°, unl. in Ä. $[\alpha]_D^{20} = - 12,8°$ für $c = 2,5$. — [2]) Lutz, Ber.
(1902). — [3]) J. pr. Chem. [2] 70, 1–18. — [4]) Vgl. den vorigen A
[5]) Daselbst. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 494; JB. f. 1899, S. 1

enburg und W. Herz. Über die Benzylimide der Äpfel- Die Vff. wenden sich gegen die Kritik ihrer Nachunter- Arbeit von Giustiniani durch Lutz[2]). Sie vermissen bhandlung besonders eine Angabe, daß die Resultate der- sentlichen eine Bestätigung ihrer Arbeit erbringen. S.

Analyse des Harnes.

r. Die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung des nigen pharmakologischen Ergebnissen[3]). — Die Niere ist Exkretionsorgan für die nicht flüchtigen Abfallprodd., sie htig für die Wasserregulierung des Organismus, sie dient den Leistungen osmotischer Arbeit. Dreser berechnet für einen speziellen Fall von 200 ccm Nachtharn mit dem e — 2,3° zu 37 kgm. Die Diuretica par excellence sind rivate, sie werden hauptsächlich zur Beseitigung patho- üssigkeitsansammlungen aus dem Körper eines Wasser- rwendet. Beim Gesunden zeigt sich die Wirkung der Di- deutlich, wenn man jede Stunde so viel W. nachtrinken arn ausgeschieden wurde. Nach Einnahme von Theocin die Salzausscheidung, sie erreicht aber rascher ihr Maximum erausscheidung. Beim Wassersüchtigen zeigt sich die Wir- Salzausscheidung, solange noch genügend reaktionsfähiges e intakt geblieben ist. Starker Teeaufguß verursacht auch Elektrolytenausscheidung. *Ld.*

Long. Die elektrische Leitfähigkeit des Harnes in Be- dessen chemische Zusammensetzung. II. Mitteilung[4]). — Mitteilung[5]) wurde gezeigt, daß die elektrische Leitfähig- *nes* hauptsächlich von dem mit der Nahrung aufgenommenen hängt. Den auf die Stoffwechselprodd. entfallenden Anteil gkeit kann man ermitteln, wenn man den Cl Na-Gehalt d die diesem entsprechende Leitfähigkeit von der Leitfähig- rnes abzieht. Für diesen Zweck wurden Leitfähigkeits- on gemischter Lsgg. ausgeführt, die Harnstoff, $(NH_4)_2SO_4$ PO_4 neben NaCl enthielten. Auf Grund der Ergebnisse ng zu dem Schlusse, daß man den nicht auf ClNa ent- teil der Leitfähigkeit eines Harnes erhält, wenn man die verminderte Leitfähigkeit einer NaCl-Lsg. vom Gehalte des Na von der Leitfähigkeit des Harnes abzieht. Die Differenz für die Stoffwechselprodd., welche als Elektrolyte im Harne d. *Ld.*

Fortschritte und Erfahrungen in der Untersuchung des Diese Arbeit ist eine Zusammenstellung der verschiedenen m Nachweise von normalen und anormalen Harnbestand- *Tr.*

Chem. [2] 70, 342—344. — [2]) Siehe den vorangehenden Artikel.
r. Elektrochem. 10, 656—659. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 26,
Vgl. daselbst 24, 996. — [6]) Pharm. Post 37, 121—123, 137—149,

Alexander Auerbach und Hans Friedenthal. Ü Reaktion des menschlichen Harnes unter verschiedenen Ernä bedingungen und ihre qualitative Bestimmung[1]). — Normaler licher *Harn*, mit Phenolphtaleïn geprüft, reagiert, unabhängig Art der Nahrung, neutral oder schwach sauer; Harn, aus der Bl Kaninchen entnommen, die 14 Tage nur mit Kohl gefüttert wa agierte nicht alkalisch; alkalischer Harn ist stets durch Bakteri Die Anwesenheit von CO_2, schwachen Säuren und Phosphaten Ursache, daß es bei Anwendung verschiedener Indicatoren nicht die Rk. eines Harnes zu bestimmen. Indirekt kann dies durch mung des maximalen Säure- und Basenbindungsvermögens ges Man versetzt eine bestimmte Harnmenge mit $^1/_{10}$ n-HCl, koc titriert unter Anwendung von Methylorange mit Lauge zurüc zweite Harnportion wird mit überschüssiger Lauge gekocht u Zusatz von Phenolphtaleïn zurücktitriert. Man erfährt so die der Basen, die nicht an starke Säuren und die Menge der Säur nicht an starke Basen gebunden sind. Im normalen Harn en die Menge der schwachen Säuren der Menge der schwachen Base ist der Harn neutral, oder die schwachen Säuren überwiegen kommt dem Harn geringe wahre Acidität zu. Zu demselben führten die Versuche, den $\overline{OH}$-Ionengehalt des Harnes durch S von Äthylacetat zu bestimmen. Der Harn ist in allen Fällen e neutral oder schwächer sauer, als eine $^1/_{10000}$ n-Säurelsg.

J. Ville und E. Derrien. Über die Bestimmung der Chl Harn[2]). — Wenn das spez. Gew. des Harnes 1,010 nicht überse so geben die verschiedenen volumetrischen Verfahren zur Besti der Chloride übereinstimmende Resultate, konzentriertere Harn daher entsprechend verdünnt werden, dann kann man direkt, o herige Zerstörung der organischen Substanz, mit Silberlsg. t bei Zuckerharnen ist eine Korrektur anzubringen.

J. Effront. Zur quantitativen Bestimmung von Ammoni Amiden[3]). — Bei der Rk. des NH_3 und der Amide mit Hypoc werden bei wechselnden Versuchsbedingungen ungleiche N-Meng es wurde daher versucht zu besseren Resultaten zu kommen, man den Übergang von Hypochlorit in Chlorid verfolgte. Amide Nitrilbasen, Säureamide und Amidosäuren reagieren bei gewö Temperatur auf Hypochlorit, der Verlust an bleichendem Chlor direktem Verhältnis zur angewandten organischen Substanz. niumbasen reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Hyp Man kann daher diese Rk. zur quantitativen Bestimmung ver indem man die zu untersuchende Substanz mit Natronlauge u gemessenen Menge titrierter Chlorkalklsg. versetzt, 12 bis 15 S Dunkeln stehen läßt, und dann das nicht verbrauchte Hypochl arseniger Säure zurücktitriert. Die Methode kann auch zur mung des NH_3 und des Proteïn-N in Wässern verwendet werde

---

[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. 1903, S. 397—411; Re Centr. 75, I, 224—225. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 581—585. — [3]) 4290—4295.

dler und Oskar Adler. Über eine Reaktion im Harn ung mit Resorcin[1]). — Frisch entleerte Harnproben von beim Kochen mit ClH und Resorcin keine Rotfärbung; zeigten jedoch nach längerem Stehen bei derselben Be- ive Rotfärbung; es wurde ermittelt, daß diese Färbung *Säure* verursacht wird. *Ld.*

Rosin. Bemerkung zur Mitteilung von Rudolf Adler ler: „Über eine Reaktion im Harn bei der Behandlung — Rosin[3]) erinnert daran, daß er zur Unterscheidung des *Harnes* mit Resorcin und HCl entstehenden durch zen bedingten Rotfärbung von der, welche Ketosen er- ttelung mit Amylalkohol und spektroskopische Prüfung at. *Ld.*

dler und Oskar Adler. Über eine Reaktion im Harn lung mit Resorcin[4]). (Erwiderung an Herrn Professor Der Zweck der Untersuchung war lediglich, die Ur- bung bei der Resorcinrk. zu ermitteln, es lag also keine r, auf die Arbeit von Rosin Rücksicht zu nehmen. *Ld.*

necke. Über eine Methode zur quantitativen Be- zum Nachweis sehr geringer Quecksilbermengen im Harn hme der Nernstwage[6]). — Der Harn wird mit HCl und t, dann wird eine Kupferdrahtspirale eingetragen, einige t, die Spirale mit W. gewaschen, getrocknet, in ein Re- cht, das über der Spirale kapillar ausgezogen wird. Das Erhitzen der Spirale in die Kapillare getrieben, es wird Gemisch von verd. HNO_3 und verd. H_2SO_4 gelöst, die rt, als Kathode dient ein auf der Nernstwage gewogener h beendeter Elektrolyse wird dieser mit W. gewaschen, gewogen. Durch Erhitzen des gewogenen Drahtes in are kann das Hg von dem Drahte entfernt und durch Joddampf in rotes Jodquecksilber übergeführt werden. *Ld.*

und E. Lambling. Über die Größe und Zusammen- icht bestimmten Organischen" im normalen Harn[7]). — arn von 24 Stdn. enthält im Mittel 10 g Extraktivstoff der organischen Substanz des Harnes; dieser Extraktiv- der Harnanalyse gewöhnlich unberücksichtigt, er enthält Proz. C. *Ld.*

Herrmann. Über die Bestimmung des Glycerins im Verfahren von Zeisel und Fanto[9]) wurde, um den aß des SH_2 auszuschalten, durch Einschalten eines mit tlsg. beschickten App. abgeändert. Auch im Harn von he kein Glycerin erhielten, wurde nach dem genannten kleine Menge von AgJ gebildet. *Ld.*

physiol. Chem. 41, 206—209. — [2]) Daselbst, S. 549; vgl. das ferat. — [3]) JB. f. 1903, S. 994. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. gl. das vorausgehende Referat. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 43, J. de Physiol. et de Patholog. générale 5, 1061—1072; Ref. I, 699; vgl. JB. f. 1903, S. 1063. — [8]) Beitr. chem. Physiol. —431. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 586; JB. f. 1903, S. 764.

Vournasos. Nachweis des Acetons im Harn [1]). — Zum Nachw des Acetons wird der filtrierte *Harn* mit einer wäss. Lsg. von J, und Methylamin erwärmt; bei Anwesenheit der geringsten Acetonspu tritt der Geruch des Methylcarbylamins auf. Zu bemerken ist, daß sowie Chlf. dieselbe Rk. geben. Das Methylamin im Reagens ka durch Anilin ersetzt werden. *Ld*

Riccardo Luzzatto. Ein Fall von Pentosurie mit Ausscheidu von optisch-aktiver Arabinose [2]). — Im Harn eines jungen Man wurde *l-Arabinose* nachgewiesen; es handelte sich um eine einfa Anomalie des intermediären Stoffwechsels, da der Mann völlig gesund w *Ld*

Hans Helch. Über Roberts densimetrische Methode zur quan tativen Bestimmung des Zuckers im Harn [3]). — Vf. erinnert an genannte, mit einfachen Hilfsmitteln auszuführende Methode, bei man den Zuckergehalt des Harnes aus der Differenz der DD. vor u nach der Gärung ermittelt. *Tr*

E. Rudeck. Kolorimetrische Harnzuckerbestimmung und Eiwe messung [4]). — Vf. bringt in ein Reagenzglas, das mit Marken versel ist, Wismutlsg., die mit Alkali, Natriumkaliumtartrat und basisch s petersaurem Bi hergestellt ist, sowie den Harn, der H_2S-frei sein m und vorher mit einer Mischung von 10 Tln. Cerussa und 90 Tln. Ti kohle entfärbt ist, schüttelt um und läßt einmal aufkochen. Bei 0,2 Pr *Zucker* wird die Färbung dunkelgelb durchsichtig, bei 0,4 Proz. na 1 bis 2 Min. grauschwarz, kaum durchsichtig, bei über 0,5 Proz. na wenigen Sekunden schwarz undurchsichtig. Will man den Harnzuck quantitativ bestimmen, so bringt man ein bestimmtes Vol. KOH-L in ein Rohr, gibt filtrierten Urin hinzu, schüttelt um und kocht v oben nach unten einmal auf. Der beim Kochen mit KOH infolge d Verkohlung des Harnzuckers auftretende Farbenton wird dann m Farbglasstreifen, welche Farbennuancen von hellgelb bis dunkelg zeigen, und deren Farbenton einem bestimmten Zuckergehalt entspric verglichen. Zum Eiweißnachweis bringt man in ein mit Marken v sehenes Glas zunächst ein bestimmtes Vol. einer aus Citronensäure u Abrastol bereiteten wäss. Lsg. und läßt nach Zusatz von unfiltriert Harn 2 Min. das verkorkte Glas wagerecht liegen, dann stellt man aufrecht und liest nach 24 Stdn. an der Skala ab. *Tr*

H. Citron. Jodosaccharometer [5]). — Vf. beschreibt eine Büre mit Vorrichtung für automatische Füllung, die er zur Bestimmung d *Harnzuckers* auf jodometrischem Wege benutzt. Dieselbe ist von Ka meyer u. Co., Berlin zu beziehen. *Tr*

F. Goldmann. Kritische Bemerkungen zu einer volumetrisch Harnzuckerbestimmung (nach Berendt [6]). — Goldmann kritisi Berendts Methode [7]) und warnt vor deren Anwendung. *Ld*

E. Riegler. Eine rasch ausführbare gasometrische Methode z Bestimmung des Zuckers im Harn [8]). — Dieselbe beruht auf der O

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 137—139. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Path 6, 87—91. — [3]) Pharm. Post 37, 729. — [4]) Pharm. Zeitg. 49, 653. — [5]) Apo Zeitg. 19, 891. — [6]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 13, 438—443; Ref. Che Centr. 75, I, 223. — [7]) Ber. 36, 3390; JB. f. 1903, S. 1064. — [8]) Bull. S des Sciences de Bucarest 13, 20—26; Ref. Chem. Centr. 75, II, 370—371.

kers durch $KMnO_4$ und Messen des gebildeten durch
chten CO_2. *Ld.*

nant. Ein Beitrag zu den Versuchen mit dem Lohn-
ungssaccharimeter[1]). — Demant fand bei vergleichenden
Fehlings Methode, daß der App. von Lohnstein[2])
liefert; man muß ganz frische Hefe nehmen und die
24 Stdn. andauern lassen. *Ld.*

Hegland. Quantitative Bestimmung des Zuckers im
Harn wird mit Fehlingscher Lsg. im Überschuß ge-
rschuß durch Titrieren mit Ferrocyankalium in essig-
immt. *Ld.*

er Ignatowski. Über das Vorkommen von Amino-
, vorzugsweise bei Gicht[4]). — Ignatowski hat das
E. Fischer und P. Bergell[5]) zur Isolierung der
n klinischen Zwecken, wie folgt, angepaßt: Der *Harn*
cker gefällt, das Filtrat mit SH_2 entbleit, vom PbS ge-
um konz., mit Ä. geschüttelt, der Ä. abgegossen. Die
nit β-Naphtalinsulfochlorid in äth. Lsg. versetzt, mit
gemacht, 9 Stdn. geschüttelt; der Ä. abgegossen, die
rt und mit HCl übersättigt. Sind Aminosäuren vor-
eht reichliche Trübung; durch Ausschütteln mit Ä. gehen
sulfoaminosäuren in diesen über; sie können durch Ver-
und Umkristallisieren des Rückstandes aus 20%igem
den. Mit diesem Verfahren wurde folgendes ermittelt:
enschliche Harn enthält höchstens Spuren von Amino-
liche Mengen wurden gefunden bei der Gicht, bei Pneu-
Leukämie. *Ld.*

erhalden und Lewellys F. Barker. Der Nachweis
n im Harn[6]). — Durch die Rk. mit β-Naphtalinsulfo-
s nicht, ein Gemisch von *Aminosäuren* im *Harn* zu
ie Isolierung der einzelnen Aminosäuren erwies sich die
hode geeignet. Es gelang, aus dem Harn von mit P
den Glycocoll, Leucin, Phenylalanin und eine süß
ch nicht identifizierte Aminosäure nachzuweisen. *Ld.*

ben. Zur Bestimmung der Aminosäuren im Harn[7]). —
h Ignatowski[8]) ein Verfahren zur quantitativen Be-
Aminosäuren unter Anwendung des β-Naphtalinsulfo-
beitet, welches zwischen 50 und 80 Proz. der vorhan-
ren liefert. *Ld.*

. Zur Reinigung des Harnes vor der Harnstoffbestim-
etzt übliche Art der Harnreinigung mit Bleinitrat oder
nsäure genügt nicht zur völligen Abscheidung der Harn-
. *Ld.*

d. Wochenschr. 1903, Nr. 47; Ref. Chem. Centr. 75, I, 545.
1898, S. 1464. — [3]) Pharm. Weekblad 41, 133—137; Ref.
I, 840. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 370—400. —
— [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 524—527. — [7]) Daselbst
[8]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [9]) Ann. Chim. anal.
3; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1555—1556.

L. Garnier. Nascierendes Natriumhypobromit macht n
gesamten Stickstoff des Harnstoffs frei[1]). — Le Comte[2]) hat be
daß frisch bereitetes Natriumhypobromit den gesamten N aus de
stoff frei macht; Garnier zieht aus neuen Versuchen den Sch
dies nur unter bestimmten Verhältnissen zwischen Harnstoff u
bereitetem Reagens und unter Zusatz von Zucker zutrifft.

Wm. Ovid Moor. Harnstoff und Ureïn[3]). — Im Ansc
die frühere Mitteilung[4]) wird über die *Ureïn* genannte Subs
richtet, welche den Harnstoff im Harn begleitet und bisher im
demselben zusammen bestimmt wurde. Der Gehalt des Ha
Harnstoff beträgt 0,5 bis 1,1 Proz., an Ureïn 1 bis 2,9 Proz.
sehr hygroskopisch und scheint die Ursache des spez. Harngeru
sein, es wirkt stark reduzierend.

Wm. Ovid Moor. Nachtrag zu meiner Arbeit „Harns
Ureïn[5]). — Es wurden *Harne* mit geringem *Ureïngehalt* beo
bei gestörter Nierentätigkeit scheint die Menge des Ureïns ge
der des Harnstoffs besonders gering zu sein. Zur Untersuch
Ureïn eignen sich Harne von gesunden Menschen, mit D. = 1
1,025, kräftiger Gelbfärbung und normalem Geruche.

Otto Folin. Beitrag zur Chemie des Kreatinins und Kre
Harne[6]). — Folin hat zur Bestimmung des *Kreatinins* im H
kolorimetrisches Verfahren ausgearbeitet, welches wesentlich d
steht, daß der mit Pikrinsäurelsg. und Natronlauge versetzte H
halbnormaler Kaliumbichromatlsg. in Duboscqs Kolorimeter ve
wird. Die Bestimmung erfordert nur 10 bis 20 ccm Harn u
10 bis 15 Min. fertig. Indem Folin mit dieser Methode e
nativen, andererseits mit HCl gekochten Harn untersuchte, kon
er, daß normaler Harn bisweilen ganz bemerkbare, öfters a
minimale Mengen oder auch gar kein *Kreatin* enthalte. Zur D
Kreatinins wird Harn mit alkoh. Pikrinsäurelsg. ausgefällt,
waschene Niederschlag mit $KHCO_3$ und W. zerrieben, die Fl.
das gesamte Kreatinin enthält, abgesaugt, mit 20%iger H_2S
tralisiert, mit A. und etwas Tierkohle vermischt, nach 1 Tage
Aus dem Filtrate wird das Kreatinin mit $ZnCl_2$ gefällt, der Nied
mit Bleihydroxyd von Zn und Cl befreit, aus dem bleihaltigen
wird das Pb durch SH_2 entfernt, das Filtrat mit verd. H_2SO_4
diese genau mit Baryumhydroxyd ausgefällt, das Filtrat rasch
Kristallisation verdampft. Die Bestimmung des N im Kreati
Kjeldahls Methode gelingt sehr gut, wenn man etwas krista
Dinatriumphosphat zusetzt.

E. Salkowski. Zur Kenntnis des Harnes und des Stoff
der Herbivoren. Vorkommen von Allantoin. Indikanbestimmu
In Rinderharn, der, mit Chlf. konserviert, lange aufbewahrt wu
sich Zunahme der Oxalsäure konstatieren, dieselbe entsteht wa

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] **19**, 137—139. — [2]) Daselbst **17**, 471; J
S. 1048. — [3]) Zeitschr. f. Biol. **45**, 420—463; Ref. Chem. Centr. **75**, I,
— [4]) Zeitschr. f. Biol. **44**, 121; JB. f. 1903, S. 1065. — [5]) Zeitschr
45, 540—541; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 682; vgl. das vorausgehende
— [6]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 222—242; vgl. JB. f. 1903, S.
[7]) Zeitschr. physiol. Chem. **42**, 213—250.

lantoin, welches ein normaler Bestandteil des Kuhharnes
n teilt Salkowski Analysen von Pferde- und Rinder-
ilt u. a. mit, daß eine beträchliche Menge von *Phenyl*-
eben einer ansehnlichen Menge präformierter H_2SO_4
kann, daß also die Glykuronsäurebindung nicht immer
e eintritt, wenn es an H_2SO_4 mangelt. Das Harnkresol
ollständig aus der Eiweißfäulnis, in dem Futter muß
nol in leicht abspaltbarer Form vorhanden sein. Zum
zahlreiche Beobachtungen, die Indoxylbestimmung be-
ilt. *Ld.*

lomon und Carl Neuberg. Über das Vorkommen
hin im normalen Hundeharn. Ein Beitrag zur Lehre
erung im Tierkörper[1]). — Aus dem Harn einer nur mit
rten Hündin wurde *Heteroxanthin* isoliert. Dasselbe
im Fleische, kann auch nicht durch Oxydation höher
thine entstanden sein. Wahrscheinlich handelt es sich
ormaler Methylierung, wie sie nach Verfütterung von
Tellur beim Tier erzwungen werden kann und in der
ein Analogon in der Bildung von Diäthylarsin aus an-
enverbb. durch Penicillium brevicaule hat. *Ld.*

H. Mc. Crudden. Das Verhalten der Harnsäure im
irkung der Alkalien auf die Löslichkeit der Harnsäure
Beim Abkühlen des *Harnes* scheidet sich häufig ein Teil
frei oder als saures Urat aus, diese Ausscheidung hat
neitliche Erklärung nicht gefunden. Vf. gibt eine Er-
fe der physikalischen Chemie, indem er den Vorgang
des elektrolytischen Gleichgewichtes betrachtet. Die
esultate über die Wirkung von Alkali auf die Löslich-
re im Harn sind dadurch zu erklären, daß das Resultat
ratur, der Alkalimenge und den verschiedenen Be-
arn abhängt. *Ld.*

Eine Farbenreaktion des Wolframs[3]). — Vf. hat un-
iegler beobachtet, daß Harnsäure mit Wolframsäure-
sphorwolframsäure und Natronlauge eine blaue Färbung
kann auch zum Nachweis von W benutzt werden. *Ld.*

Eschbaum. Über chemisch-medizinische Methoden.
mung im Urin[4]). — Vf. empfiehlt für die Praxis des
kins Methode, doch soll die *Harnsäure* gewogen, nicht
Ruhemanns Methode[5]) hält er für unbrauchbar. *Ld.*

rchetti. Einwirkung von Jodsäure auf Harnsäure[6]).
(Reaktiv von Solera) ist zum Nachweise von *Rhodan*-
im *Harn* vorgeschlagen worden. Nach Vf. wirken aber
und Urate auf Jodsäure reduzierend ein. Bei dieser Rk.

f. Ernst Salkowski, S. 37—44; Ref. Chem. Centr. 75, II,
Chem. Soc. J. 26, 280—289. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq.
Chem. Centr. 75, II, 1555. — [4]) Ber. deutsch. pharm. Ges.
f. Chem. Centr. 75, I, 223—224. — [5]) Berl. klin. Wochen-
. — [6]) Boll. chim. farm. 43, 394—396; Ref. Chem. Centr.

bildet sich wohl Harnstoff und Alloxan, wonach der entstandene HJ der überschüssigen Jodsäure unter Jodabscheidung reagiert. *H*

Égide Pollacci. Diffusion der Rhodanwasserstoffsäure Pflanzen- und Tierreiche. Ihre Wirkung auf Kalomel [1]). — Polla hat mit neuen Methoden nachgewiesen, daß Rhodanwasserstoff bestän vorhanden ist im Speichel, Magensaft, Pepsin, in der Mucosa und S mucosa des Magens und Darmes, in der Leber, im Gehirn, im Rück mark, in den Muskeln und Sehnen, im Blut, in der Milch, im Eiw im Harn, in Fröschen, Fischen und manchen Pflanzenteilen, wie Hüls fruchtsamen. Diese Säure ist weder giftig noch ätzend, sie koagul Eiweißkörper nicht; sie ist antiseptisch, sie spielt eine Rolle bei Acidität der Organe, sie wird durch nascierenden H in Cyanwassers und H_2S zers.; diese Rk. kann im tierischen Organismus eintreten manche Selbstvergiftung erzeugen. Freier und gebundener Rhod wasserstoff vermag Kalomel unter Bildung von $Hg(CNS)_2$ und Hg zers. Der Gebrauch von Kalomel hat, da Rhodanwasserstoff im gan Organismus verbreitet ist, die Bildung von Hg und $Hg(CNS)_2$, nien aber die Bildung von Sublimat zur Folge. Wegen seiner Eigenschaf verdient das Rhodanat unter allen Hg-Verbb. zu Einspritzungen Vorzug. Der Genuß stark gesalzener Speisen, sowie von KJ und K kann bedenkliche Vergiftungserscheinungen hervorrufen, da du diese Salze die Auflösung bzw. Aufnahme des Rhodanates beschleun wird. Kalomel sollte als Arzneimittel durch Rhodanquecksilber erse werden. *Ld*

Andrea Archetti. Zu den Untersuchungen von Prof. Egid Pollacci über die Rhodanwasserstoffsäure im Harn [2]). — Arche weist darauf hin, daß das normale Vorkommen des Rhodanwasserst längst bekannt ist; die von Pollacci [3]) zum Nachweis desselben gegebenen Rkk. hält er nicht für beweisend. *Ld*

Zeffiro Pozzi. Kurze Bemerkungen zu der Notiz von Dr. Archetti bezüglich des Nachweises der Rhodanwasserstoffsäure Harn mittels der von Professor Pollacci befolgten Methoden [4]). — wendet sich gegen die Kritik von Archetti [5]), die sich nur auf wesentliche Teile der Arbeit Pollaccis beziehe. *Ld*

Andrea Archetti. Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure Harn [6]). — Gegenüber Pozzi [7]) erklärt Archetti seine Kritik für rechtigt, er werde dieselbe noch auf andere Teile der Arbeit Pollac ausdehnen. *Ld*

Zeffiro Pozzi. Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Harn — Antwort an A. Archetti [9]). Pozzi weist darauf hin, daß Polla seine Folgerungen auf Versuchsreihen gegründet und sämtliche Eleme der *Rhodanwasserstoffsäure* zu erkennen gesucht hat. Der Einwand, d

---

[1]) Etudes originales, Instituto di Chimia, Farmaceutica e Tossicolog Pavia 1904. — [2]) Boll. chim. farm. 43, 239—242; Ref. Chem. Centr. 75, 1406. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Boll. chim. farm. 43, 317—3 Ref. Chem. Centr. 75, II, 371. — [5]) Vgl. das vorausgehende Referat. [6]) Boll. chim. farm. 43, 358—360; Ref. Chem. Centr. 75, II, 371. — [7]) V das vorausgehende Referat. — [8]) Boll. chim. farm. 43, 427—431; Ref. Ch Centr. 75, II, 619. — [9]) Vgl. das vorausgehende Referat.

äure reduziert, ist nicht stichhaltig, weil Harnsäure bei
ıuchsanordnung ausgeschlossen ist. *Ld.*

Archetti. Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im
t an Z. Pozzi[1]). — Vf. bespricht die von Pozzi gegen
ıgen gemachten Einwände. *Ht.*

ıraud. Über das Cryogenin; seine Ausscheidung[2]). —
ogenin (m-Benzylamidosemicarbazid) mit Fehlings Lsg.
ist nicht konstant, verläßlicher ist die durch Phosphor-
bewirkte Blaufärbung. Zum Nachweis im *Harn* wird
Harn mit Bleizucker auszufällen, das Filtrat zu ver-
Rückstand mit Chlf. auszuziehen; der nach Verdampfen
ıde Rückstand wird mit Ligroin ausgezogen, nach dessen
istalle von Cryogenin zurückbleiben, welche durch Form-
chwefelsäure violett gefärbt werden, gleichzeitig tritt
enz auf. Das Cryogenin erscheint bald im Harn, bei fort-
rauch desselben tritt die Erscheinung der Akkumu-
Ld.

und A. Verda. Über eine Phosphormolybdänreaktion
· Couraud hat für *Cryogenin* Phosphormolybdänsäure
rgeschlagen, das eine blaue Färbung hervorrufen soll.
darauf hin, daß diese Blaufärbung von Aminogruppen
daß auch normaler Harn infolge der Anwesenheit von
t obigem Reagens eine blaue oder weniger ausgesprochene
Da *Cryogenin* ein m-Benzamidosemicarbazid ist, und
ıismus leicht Veranlassung von Aminoprodd. geben kann,
obige Rk., die aus den oben angeführten Gründen aber
r das Cryogenin charakteristische angesehen werden darf.
Tr.

Die Diazoreaktion[4]). — Vf. bespricht, wie man mittels
osäure nach Ehrlich den Urin von typhus- und tuber-
gen Personen untersucht. Normaler Harn zeigt Dunkel-
Harn von Schwindsüchtigen bzw. Typhuskranken färbt
ıin- bis scharlachrot und gibt einen violetten oder grünen
Tr.

ıer u. Ch. Hervieux. Über das Harnchromogen nach
tolinjektionen[5]). — Mit Milch gefütterten Ziegen wurde
l injiziert. Der ausgeschiedene *Harn* enthielt kein freies
n Indikan und wurde auf Zusatz von konz. ClH rot;
mmt den roten Farbstoff auf, der mit dem *Urorosein*,
ämatin und dem sog. *Skatolfarbstoff* identisch ist. *Ld.*

ert. Nachweis des Urobilins im Harn[6]). — Der Harn
silbersulfat ausgefällt, das Filtrat mit Chlf. ausgeschüttelt,
er wäss. Fl. getrennt, filtriert und mit einer alkoh. Lsg.
tropfenweise versetzt, bis die trübe Fl. klar wird. Bei
n *Urobilin* tritt grüne Fluorescenz auf. *Ld.*

m. farm. 43, 504—506; Ref. Chem. Centr. 75, II, 796. —
im. [6] 19, 344—347. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem.
. — [4]) Pharm. Zeitg. 49, 598. — [5]) Compt. rend. 138,
) J. Pharm. Chim. [6] 19, 425—427.

L. Grimbert. Das Harnindoxyl[1]). — Enthält eine Zusammen-stellung der älteren und neueren Ansichten über das Indoxyl des Harns und der zu seinem Nachweis verwendeten Methoden. Am Schlusse wir hervorgehoben, daß Skatoxylfarbstoffe im Harn nicht existieren, we das Skatol durch Oxydation die Methylgruppe verliert und in Indox übergeht. *Ld.*

Alexander Ellinger. Einige strittige Punkte bei der quanti-tativen Indikanbestimmung im Harn. Entgegnung an J. Bouma un L. C. Maillard[2]). — Ellinger bekämpft die von Bouma[3]) un L. C. Maillard[4]) gegen seine früheren Untersuchungen[5]) erhobene Einwendungen, daß die Überoxydation des Indoxyls zu Isatin von ihr übertrieben worden sei, bzw. daß sie viel weiter gehe, und daß de Chloroformrückstand nicht mit heißem W. gewaschen werden dürf weil dadurch das Indigogelb entfernt werde. Das von Bouma ge-wählte Verfahren gestattet nicht, die Menge des bei der Oxydation ge-bildeten Isatins zu beurteilen. Der Vorschlag Maillards, statt HC und Fe_2Cl_6 nur HCl anzuwenden, führt nicht zum Ziele. Ellinge empfiehlt, bei seiner Methode zu bleiben, bis eine andere mit reinen indoxylschwefelsauren Kalium geprüft ist, die geringere Verluste au weist. Was Maillards Ansichten über die Entstehung der verschie-denen Indigofarbstoffe bei der Spaltung und Oxydation der Indoxy schwefelsäure anbelangt, so liegt kein Grund vor, in Maillards *Hem indigotin* etwas anderes zu sehen, als das altbekannte Indigotin. *Ld.*

Louis C. Maillard. Über die Entstehung der Indoxylfarbstoff und die Bestimmung des Harnindoxyls[6]). Eine Entgegnung gege A. Ellinger und J. Bouma[7]). — Der Befund, daß sich im Urin, de mit HCl und Fe_2Cl_6 behandelt ist, Isatin vorfindet, steht außer Zweife Die von Maillard beobachteten großen Verluste an Indigo durch dies Behandlung rühren vielleicht von freiem Cl her, das in der Fe_2Cl_6-Lsg enthalten ist. In dem mit reinem W. geschüttelten Chloroformauszu sind enthalten: Indigotin, Indirubin, Spuren von Isatin, Phenol, aro-matische Säuren und Oxysäuren und eine oder mehrere gelbe Sub-stanzen; in die schwefelsaure Lsg. sollen aber nur die Indoxylderivat übergehen, zu denen das Indigogelb Boumas nicht gehören dürfte. Di fremden Stoffe entfernt man leicht durch Waschen der Chloroformlsg mit 1 %iger Natronlauge. Maillard ist auch jetzt noch der Ansich daß die in das Chlf. übergehende blaue Substanz vom Indigotin ver-schieden ist, und begründet dieselbe neuerdings damit, daß die erster Hemiindigotin, leicht in Indirubin übergeht. Zum Schlusse mach Maillard sein Prioritätsrecht bezüglich der Indirubinbildung gegen-über Bouma geltend. *Ld.*

A. Oswald. Untersuchungen über das Harneiweiß[8]). — Die bis-herige Annahme, daß bei cyklischer Albuminurie und bei Nephritis de

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 398—407. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 4 20—32. — [3]) JB. f. 1903, S. 1069. — [4]) L. C. Maillard, L'indoxyle urinai et les couleurs qui en derivent. Paris 1903; vgl. auch JB. f. 1903, S. 106 1070. — [5]) JB. f. 1903, S. 1069. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 437—45 — [7]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [8]) Beitr. chem. Physiol. u. Patho 5, 234—244.

re im Harn erzeugte Niederschlag ein Nucleoalbumin sei, Nach dem P-Gehalt zu schließen, kann es sich höchstens lengen eines solchen Körpers handeln, die Hauptmenge ges besteht aus Euglobulin, ein geringer Teil aus Fi- Fibrinoglobulin. Diese Befunde entsprechen denen von und Joachim[2]). Der durch Essigsäure erhältliche eutet nicht auf eine Zerstörung von Gewebszellen, es liglich um die Ausscheidung von Bluteiweißstoffen. Aus rakt menschlicher Nieren, die von Patienten stammten, unden Nieren gestorben waren, konnte ein P-haltiges Al- eden werden. *Ld.*

lörner. Bemerkungen zu dem Aufsatze Oswalds[3]): en über das Harneiweiß[4])." — Mörner hält den Schluß , daß die durch Essigsäure im Menschenharn erzeugte nem Globulin (Euglobulin) bestehe, für nicht hinreichend erinnert daran, daß er bewiesen hat, daß diese Fällung ndungen der Chondroitinschwefelsäure, Nucleïnsäure und tehe[5]). *Ld.*

d. Eine einfache klinische Methode, die verschiedenen e getrennt quantitativ zu bestimmen[6]). — Das *Harn-* emenge von Fibrinogen bzw. Fibrinoglobulin, Euglobulin, und Albuminen. Zur Bestimmung derselben verfährt Man bestimmt mit Esbachs Reagens das Gesamteiweiß, Esbachschen Albuminometern mischt man den Harn echenden Mengen gesättigter Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ zur Fibrinogen, Euglobulin, Pseudoglobulin, filtriert die löst sie und macht von jedem eine Eiweißbestimmung Es wurden mit dieser klinischen Methode gefunden:

	Akute Scharlach-nephritis	Akute Nephritis vor-geschritten	Akute Nephritis	Chronische Nephritis
. . .	10,0	12,0	5,0	4—8
. . .	—	—	—	—
. . .	2,5	—	0,25	Spur
. . .	1,5	0,5	1,25	1—2
. . .	6,0	11,5	3,5	3—6

Ld.

q. Nachweis und Bestimmung von Eiweiß im Harn[7]). ird nach Zusatz von Calciumacetat gekocht, bis sich nur bildet, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, von genzrohr gespritzt, mit Salpetersäure versetzt, wobei das bleibt, dieses wird auf einem Filter mit durch HNO_3 . gewaschen, getrocknet, gewogen. *Ld.*

---

klin. Med. 75, 389. — [2]) Pflügers Arch. 93, 595. — [3]) Beitr. Pathol. 5, 524—533. — [4]) Vgl. das vorausgehende Referat. 896, S. 2027. — [6]) Münch. med. Wochenschr. 51, 1514—1515; 75, II, 858—859. — [7]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 384—385; r. 75, II, 1556.

Renault. Zum Nachweis von Eiweiß in sauren Harn Alkalisierung[1]). — Bei der Prüfung eines *Harnes* auf *Eiwei* harnsaure und oxalsaure Salze auf Zusatz von Essigsäure Trüb anlassen, welche die Erkennung geringer Eiweißmengen unsich In diesem Falle wird der Harn durch tropfenweisen Zusatz sättigten Lsg. von $NaHCO_3$ alkalisch gemacht, filtriert und i die Eiweißprobe angestellt.

Bruno Bardach. Das Vortäuschen von Eiweißspuren Ferrocyankaliumprobe störende Substanzen, namentlich bei de trüber Körperflüssigkeiten[2]). — Ammoniumsulfat und auch an moniumsalze geben mit Ferrocyankalium schwache Trübunge die durch Kieselgur oder durch auf nassem Wege bereitete K behufs Klärung filtriert wurden, zeigen mit Ferrocyankalium färbung und Trübung, desgleichen Harne, die durch gewöhnl trierpapier filtriert wurden; die Ursache liegt in einem Eiseng Filtermaterials; beim Nachweis minimaler Eiweißspuren darf eisenfreies Filtrierpapier verwendet werden.

G. Patein. Die in Essigsäure löslichen Albumine Albumosurie von Bence-Jones[3]). — Vorerst bespricht die Angaben früherer Autoren über die in Essigsäure löslich *mine*, welche, wie folgt, charakterisiert sind: Sie werde Erhitzen ihrer neutralen oder schwach sauren Lsg. koaguliert, in essigsaurer Lsg. nicht koaguliert, wenn die saure Rk. n schwach ist; sie werden durch A. bei einem Gehalt von 50 Pro sie werden durch Salpetersäure in der Kälte gefällt, der Nie verschwindet nicht beim Kochen, er löst sich, aber nicht i 95 %igem A.; sie werden im allgemeinen nicht durch $MgSO$ Diese Charakteristik entspricht nicht den *Albumosen.* Die be bumosurie von Bence-Jones ausgeschiedene Albumose ist ch siert dadurch, daß der bei einer niedereren Temperatur Niederschlag sich beim Kochen löst, und daß die Koagulierba Anwesenheit von Essigsäure verschwindet. In einigen Fällen sich die Harne so, wie bei der genannten Albumosurie, und do nur in Essigsäure l. Albumine oder Globuline vorhanden; es Täuschungen leicht möglich.

F. Marino Zuco. Über ein neues Toxin des Harnes[4]). hat aus normalem Harn ein neues, sehr heftig wirkendes T geschieden, dasselbe findet sich auch in manchen pathologische

---

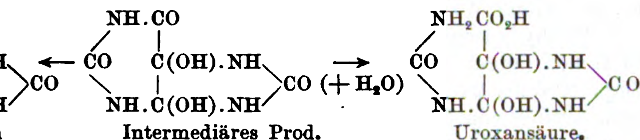
Uracil- und Puringruppe.

Ernst Edw. Sundwik. Über die Bildung von Uroxans Allantoin aus Harnsäure[5]). — Vf. hat früher gefunden, daß dation der Harnsäure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. bis 70 und

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 212—214; Ref. Chem. Centr. 7 — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 554—557. — [3]) J. Pharm. Chim 580—584; 20, 12—15, 49—55. — [4]) Gazz. chim. ital. 34, II, 9 [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 343—347.

t entstehen. Unter ganz ähnlichen Umständen erhält man st theoretische Menge *Allantoin*, wenn man die Lsg. nach rieren mit Essigsäure ansäuert und zur Kristallisation ein- eser Umstand kann nur so erklärt werden, daß zunächst iärer Körper entsteht, welcher sich in dem einen Falle in , in dem anderen in Allantoin verwandelt:



oxanat reagiert neutral und kann aus mit Essigsäure an- sg. umkristallisiert werden. *Ht.*

mon. Über die Glyoxylureïde: Allantoin und Allantosäure [1]). r Lsg. von Allantoin in KOH scheiden sich zunächst Kri- llantoinkalium aus, die aber nach einigen Stunden ihr Aus- dern, indem sie in *allantosaures Kalium*, $NH_2.CO.NH.CH$ $CO.NH_2$, übergehen. Beim Ansäuern mit H_2SO_4 scheidet sich *iure* aus, mikrokristallinisches Pulver, zers. sich gegen 165°, W., reagiert sauer. Löst sich in K-Carbonat-, K-Tartrat-, nd K-Acetatlsgg. unter Bildung von allantosaurem Kalium, sierend, in kaltem W. ziemlich l. Durch heißes W. wird in Glyoxylsäure und Harnstoff gespalten. Die Rk. findet n in der Kälte, namentlich bei Ggw. von K-Acetat statt. *Ht.*

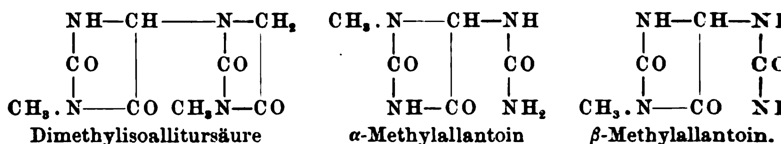
Simon. Über die Diureïde: Homoallantosäureester [2]). — cher Lsg. kondensieren sich Harnstoff und Brenztrauben- *Homoallantosäureester*, $CH_3.C(NH.CO.NH_2)_2.CO_2C_2H_5$, linisches Pulver, zers. sich bei ungefähr 200°, unl. in W. und organischen Solventien. Durch heißes W. wird er in Brenz- eester und Harnstoff gespalten. Von HCl wird er unter Brenztraubensäure und *Dipyruviltriureïd* zers. Der Ester NH_3- und Methylaminlsg. allmählich auf, wonach Pyruvil idet. Beim Erwärmen mit alkoh. KOH bildet sich Pyruvil- ıs der Lsg. in wäss. KOH scheiden Säuren in der Kälte *yruvil* ab, wobei eine intermediäre Verseifung des Esters ntosaurem Kalium, welches eine beständige Verb. ist, nicht werden kann. *Ht.*

ig Siemonsen. Über die Konstitution des β-Methyl- — Um einen genaueren Einblick in den Verlauf der Oxy- Harnsäure und eine Erklärung für die Entstehung desselben oins aus je zwei Methylharnsäuren (E. Fischer und Ach [4]) , war die sichere Best. der Konstitution der beiden Methyl- ötig. Es gelang Vf., das *β-Methylallantoin* aus α-Methyl- im Erhitzen mit Brom und Harnstoff synthetisch darzustellen. des Methyls in den beiden Methylallantoinen, wie E. Fischer , ist damit bewiesen. In ähnlicher Weise erhielt Vf. Allantoin

---

t. rend. 138, 425—428. — [2]) Daselbst, S. 372—374. — [3]) Ann. 01—141. — [4]) Ber. 32, 2745; JB. f. 1899, S. 1439.

aus Hydantoin. Weiter untersuchte er die Isoallitursäure und Dimethy isoallitursäure. Das *Hydantoin* wurde durch Kochen von Glycoluril m 25- bis 30%iger Salzsäure, das *α-Methylhydantoin* nach der Vorschri von Franchimont und Klobbie[1]) dargestellt. Durch Erhitzen vo Hydantoin, Brom (1/2 Mol.) und Eisessig wurde in guter Ausbeute d *Isoallitursäure*, $C_6H_6N_4O_4$, gewonnen. Glänzende Prismen (abgebildet wl. in kaltem W., Smp. 258 bis 260°. In ähnlicher Weise wurde au α-Methylhydantoin *α, α-Dimethylisoallitursäure*, $C_8H_{10}O_4N_4$, dargestell Blättchen (abgebildet), schwer l. in kaltem W., ziemlich l. in heißem W Smp. 208 bis 210° (unscharf). *β-Nitroisoallitursäure*, $C_6H_5N_5O_6$, b Anwendung von konz. HNO_3 bei Ggw. von P_2O_5. Amorphes Pulve l. in heißem W. unter Zers. und Bildung von Oxalsäure und Hydantoi *β-Nitro-α, α-dimethylisoallitursäure*, $C_8H_9N_5O_6$. Aus A. seideglänzend Prismen, Zersetzungsp. 172°. Verhält sich gegen kochendes W. w vorgenannte Verb. *β-Acetyl-α, α-dimethylisoallitursäure*, Blättche Smp. 193 bis 194°. *α, β-Diacetylhydantoin*, $C_7H_8N_2O_4$, Blättchen, Sm 104 bis 105°. *β-Acetylhydantoin*, $C_5H_6N_2O_3$, Smp. 143 bis 144 *β-Acetyl-α-methylhydantoin*, $C_6H_8N_2O_3$, lange Nadeln, Smp. 134 bis 135 Beim Kochen mit Br und Eisessig geht es zum Teil in α, α-Dimethylis allitursäure über. Zur Darst. des *Allantoins* wurde Hydantoin mit B Harnstoff und Eisessig in genau bestimmten Mengen erhitzt. Ausbeut maximum 25 Proz. Ähnlich wurde *β-Methylallantoin*, $C_5H_8N_4O_3$, H_2 aus α-Methylhydantoin gewonnen. Smp. 219 bis 221°.



Dimethylisoallitursäure α-Methylallantoin β-Methylallantoin.

Ht.

Emil Fischer und Alfred Dilthey. Über C-Dialkylbarbitu säuren und die Ureïde der Dialkylessigsäuren[2]). — Unter dem Einflus von Phosphoroxychlorid verbindet sich Dimethylmalonsäure mit Har stoff zu Dimethylbarbitursäure. Die Methode versagt aber bei Diäthy malonsäure. Das hierbei erhaltene Prod. ist das Ureïd der Diäthylessi säure. Zum Ziele gelangt man aber bei Einw. von Na-Äthylat a Diäthylmalonsäureester und Harnstoff, wobei zunächst ein Na-Salz d Diäthylbarbitursäure entsteht. Diese Methode läßt sich allgemein z Bereitung von Alkylbarbitursäuren anwenden, wobei der Harnstoff auc durch Sulfoharnstoff, Monoalkylharnstoff und Guanidin ersetzt werde kann. Da einige dieser Verbb. hypnotische Eigenschaften besitzen, habe Vff. eine größere Anzahl derartiger Körper dargestellt. *C-Dialkylba bitursäuren: C-Diäthylbarbitursäure (Veronal)*, $C_8H_{12}O_3N_2$, große, spie artige Krist., Smp. 191° (korr.), l. in 12 Tln. kochendem W., sehr schw l. in kaltem W. Schwache Säure. *Na-Salz*, $C_8H_{11}O_3N_2Na$, glänzen Kristalle, ll. in W. *Dimethylbarbitursäure*, $C_6H_8O_3N_2$, Smp. 279° (korr *Na-Salz*, $C_6H_6O_3N_2Na_2$, enthält also 2 At. Na. *Methyläthylbarbitursäu*

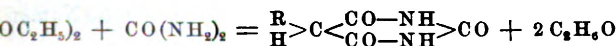
---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 8, 289; JB. f. 1889, S. 608. — [2]) An Chem. 335, 334—368.

lache Spieße, Smp. 212° (korr.), etwas mehr l. in W. als die *Methylpropylbarbitursäure*, $C_8H_{12}O_3N_2$, Smp. 182° (korr.). *itursäure*, $C_{10}H_{16}O_3N_2$, Smp. 145° (korr.). Wird auch aus nchlorid und Harnstoff erhalten. *Na-Salz*, $C_{10}H_{15}O_3N_2Na$. *rbitursäure*, $C_9H_{14}O_3N_2$, glänzende Nadeln, Smp. 146° *obutylbarbitursäure*, $C_{12}H_{20}N_2O_3$, Smp. 173,5° (korr.). *Di-ursäure*, $C_{14}H_{24}O_3N_2$, Nadeln, Smp. 172° (korr.). *Dibenzyl-*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, Platten, sehr schwer l. in W., Smp. 222° *Diäthyl-N-methylbarbitursäure*, $C_9H_{14}O_3N_2$, Nadeln, Smp. , *C-Diäthyl-N-phenylbarbitursäure*, $C_{14}H_{16}O_3N_2$, Blättchen, orr.). *Tetraäthylbarbitursäure*, $C_{12}H_{20}O_3N_2$, aus Diäthyl-d und Diäthylharnstoff, Öl, $Sdp._{8,8}$ 125,5 bis 126° (korr.). *rbitursäure*, $C_8H_{12}O_2N_2S$, gelbe Nadeln, Smp. 180° (korr.). *onylguanidin*, $C_8H_{13}O_2N_3$, Nädelchen, zers. sich, ohne zu *pylmalonylguanidin*, $C_{10}H_{17}O_2N_3$, schm. nicht. *C-Monoalkyl-n: C-Monomethylbarbitursäure*, $C_5H_6O_3N_2$, kleine Prismen, 203° (korr.). *Na-Salz*, $C_{10}H_{11}O_6N_4Na$. *C-Monoäthylbarbitur-* O_3N_2, Smp. 194° (korr.). *C-Monopropylbarbitursäure*, Smp. 208°. *C-Monoisopropylbarbitursäure*, $C_7H_{10}O_3N_2$, *Brommethylbarbitursäure*, $C_5H_5O_3N_2Br$, durch direkte Smp. 192,5°. Aus dieser mit alkoh. NH_3 entsteht *C-Me-* $_5H_7O_3N_3$, aus heißem W., derbe Kristalle, Smp. 237° (korr.), A. *C-Äthyluramil*, $C_6H_9O_3N_3$, Smp. 216° (korr.). *Ureïde alonsäure.* Sie bilden sich bei Behandlung eines Gemisches alonsäure und Harnstoff mit rauchender H_2SO_4. *Ureïd alonsäure*, $C_8H_{14}O_4N_2$, dünne Blättchen, Smp. 162° (korr.), kelung von CO_2. *Ureïd der Dipropylmalonsäure*, $C_{10}H_{18}O_4N_2$, 147°. Bei Dimethylmalonsäure erfolgt die Kondensation g von Dimethylbarbitursäure. *Ureïde der Dialkylessigsäuren*, Nebenprodd. bei Darst. der vorgenannten Verbb. infolge on CO_2, sowie beim Erhitzen derselben. Sie bilden sich w. von $POCl_3$ auf ein Gemisch von Dialkylmalonsäure und *Diäthylacetylharnstoff*, $C_7H_{14}O_2N_2$, Nadeln, schwer l. in W., , Smp. 207,5° (korr.). *Dipropylacetylharnstoff*, $C_9H_{18}O_2N_2$, . 192,5° (korr.). *Methyläthylacetylharnstoff*, $C_6H_{12}O_2N_2$, 178,5° (korr.) *Ht.*

ischer. Notiz über C-Monomethylbarbitursäure[1]). — ung der Monomethylbarbitursäure von Vf. und Dilthey ntgangen, daß dieselbe schon früher von Franchimont [2]) dargestellt und als *Isosuccinureïd* bezeichnet wurde. *Ht.*

k in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung der Mono-säuren. [D. R.-P. Nr. 146948][3]). — Verwendet man im es Patentes Nr. 146496[4]) statt der Dialkylmalonester lonester, so erhält man die *Monoalkylbarbitursäuren* in guter



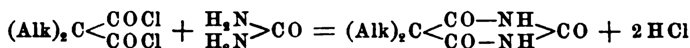
$$OC_2H_5)_2 + CO(NH_2)_2 = {R \atop H}>C<{CO-NH \atop CO-NH}>CO + 2\,C_2H_6O$$

Chem. 336, 345. — [2]) JB. f. 1888, S. 766 ff. — [3]) Patentbl. 25, das folgende Referat.

Die Monoalkylbarbitursäuren sollen zur Darst. der hypnotisch wirken den Dialkylbarbitursäuren verwendet werden. *Oett.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung der CC-Dialkylbarbitursäuren. [D. R.-P. Nr. 146496][1]). — Durch Einw. der Dialkylmalonsäureester auf Harnstoffe oder Alkylharnstoffe bei Ggw. von Metallalkoholaten erhält man die zufolge ihrer starken hypnotischen Eigenschaften therapeutisch wichtigen *CC-Dialkylbarbitursäuren*: (Alkyl)$_2$C:(CO.NH)$_2$:CO. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel D. R.-P. Nr. 147278[2]) können statt des Harnstoffes selbst dessen Acylderivate verwendet werden, wobei sich unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylgruppe dieselben Dialkylbarbitursäuren bilden. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel D. R.-P. Nr. 147279[3]) werden statt der Metallalkoholate die Alkalimetalle selbst, sowie die Amide der Alkalimetalle benutzt. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel D. R.-P. Nr. 147280[4]) verwendet man statt der alkoh. Lsg. trockenes gepulvertes Metallalkoholat. *Oett.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung der CC-Dialkylbarbitursäuren. [D. R.-P. Nr. 146949][5]). — Die Synthese der Dialkylbarbitursäuren gelingt allgemein leicht, wenn man erst die Dialkylmalonsäuren mit Chlorphosphor in die Chloride verwandelt und diese dann mit Harnstoff erhitzt.



$$(\text{Alk})_2\text{C}<^{\text{COCl}}_{\text{COCl}} + {}^{\text{H}_2\text{N}}_{\text{H}_2\text{N}}>\text{CO} = (\text{Alk})_2\text{C}<^{\text{CO-NH}}_{\text{CO-NH}}>\text{CO} + 2\,\text{HCl}$$

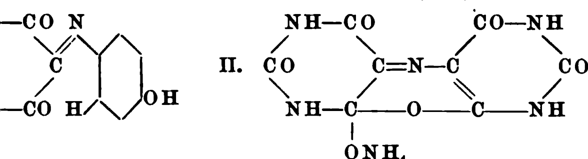
Oett.

Oskar Piloty. Über die Harnsäuregruppe. I. Über die Konstitution des Murexids und einiger ihm nahestehender Harnsäurederivate mit bearbeitet von Karl Finckh[6]). — Vff. stellen das *Murexid* aus Alloxanthin dar, auf dessen wäss. Lsg. sie in der Wärme Ammoniumacetat und Ammoniumbicarbonat einwirken lassen. Die Ausbeute beträgt 80 Proz. der Theorie. Statt Alloxanthin kann auch eine Mischung von Alloxan und dialursaurem Ammonium angewandt werden. Eine andere Methode der Darst. des Murexids beruht auf der Oxydation von Dikaliumuramil[7]) mittels Jod. Die von Beilstein gefundene empirische Formel des Murexids $C_8H_8N_6O_6$ wird bestätigt durch die Analyse des Murexids und des sauren purpursauren Natriums. Von diesem Salz wird ein in grünen Nadeln ausfallendes isomeres Salz gefunden, und außerdem wird das *neutrale purpursaure Natrium* dargestellt, das in hochroten Nadeln kristallisiert. Bei der Zers. des Murexids durch verd. Säuren treten in der Kälte Alloxan, Uramil und Alloxanthin auf; in der Wärme dagegen nur die beiden zuerst genannten Körper. Die Bildung des Murexids aus diesen beiden Verbb. verwenden Vff. zur Konstitutionsbestimmung des Murexids. Vff. schreiben dem *Alloxan* chinoide Eigenschaften zu und stellen zum Beweis dafür eine Reihe von Farbstoffen her, die nach Bildungsweisen und Eigenschaften zu den bereits bekannten Farbstoffklassen gehören. Den neuen Farbstoffen werden die Namen ihrer Klasse

---

[1]) Patentbl. 25, 2. — [2]) Daselbst, S. 204. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 22. — [6]) Ann. Chem. 333, 22—71. — [7]) Vgl. folgendes Referat.

die Silben Ureïd vorausgesetzt. Aus Alloxan und Di-ylendiamin entsteht eine dunkelblaue Kristallmasse von *ndoanilin*. *Tetramethylureïdindoanilin* wird aus 1, 3-Di- in gleicher Weise gebildet, ll. in Chloroform, Smp. 168°. virkt p-Amidophenol auf Alloxan und sein 1, 3-Dimethyl-ter Bildung von *Ureïdindophenolen*. Eine Bestätigung Charakters des Alloxans erblicken Vff. im Verhalten der xim des Alloxans) und der Dimethylviolursäure gegen minchlorhydrat. Es entstehen *Ureïdamidoazin* bzw. *Di-doazin*, beide in konz. HCl mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit ·be l. Die Lsgg. fluorescieren. Die beiden Körper gehören enschaften zu den Farbstoffen der Azin- oder Chinoxalin-irexid sehr ähnliche Verbb. erhält man, wenn man Alloxan, lloxan auf Amidoresorcinchlorhydrat einwirken läßt, wo-*xyoxazon* bzw. *Dimethylureïdoxyoxazon* bilden, rotbraune ziemlich ll. Die Lsgg. zeigen blutrote Fluorescenz. Dem oxyoxazon geben Vff. die Formel I, und dem entsprechend das diesem sehr ähnliche Murexid mit II.

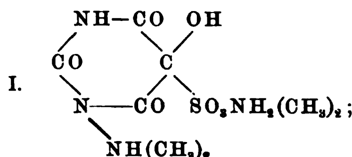


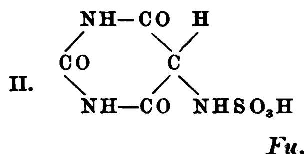
Ureïdringe verknüpfende Stickstoff ist tertiär gebunden, daß am Stickstoff substituierte Murexide nicht möglich aus den Versuchen der Vff. hervorgeht. Die Existenz r Mononatriumsalze erklärt sich aus der unsymmetrischen eiden Ureïdkerne. Entspricht das Alloxan dem Chinon, as Alloxanthin dem Chinhydron. Bei den Versuchen, am offatom substituierte Murexide zu erhalten, isolierten Vff. aus Alloxanthin und Äthylamin, in kaltem W. schwer, in hter l. *Fu.*

lloty, Über die Harnsäuregruppe II. Über das Uramil, on Carl Finckh[1]). — *Uramil (Aminomalylharnstoff)* ent-irsaurem NH_4 durch Erhitzen im geschlossenen Rohr. Einw. von konz. KOH auf Uramil bildet sich das Salz - $2 H_2O$, *Uramildikalium*, hellgelbe Kristalle, an der Luft araus wird mit J Murexidkalium, mit Jodmethyl 1, 3-Di-rhalten. Alkalisalze vom Typus $C_4H_4O_3N_3Me'$ entstanden r ein Ba- und ein Pb-Salz von dieser Zusammensetzung. . Kalilauge fällt das K-Salz $C_4H_5O_3N_3 + C_4H_4O_3N_3K$ in in W. schwer l. Blättchen aus. Die Na-Salze verhalten og den K-Salzen. Bei längerer Einw. von wäss. Alkalien ldet sich neben anderen Prodd. *Carbamidomalonsäure*, NHCONH$_2$, in kaltem W. schwer l., in warmem leichter s 150° (unter Zers.), eine zweibasische, ziemlich starke W. ll. Alkalisalze und schön kristallisierte, in kaltem W.

em. 333, 7:—99.

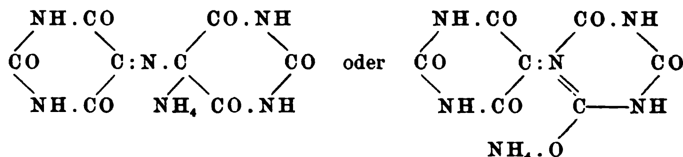
schwer l. Ba-, Ag- und Pb-Salze. Beim Kochen der wäss. Lsg. der Sä[...] entsteht Hydantoinsäure. Vff. weisen nach, daß Uramalinsäure ke[...] Säure, sondern hydrilsaures NH_4 ist. Aus Uramil, Natriumacetat u[...] Essigsäureanhydrid entsteht *7-Acetyluramil*, schwer l. in warmem [...] sauer reagierend, bildet schön kristallisierte K-, NH_4-, Ag-, Pb-, Ba- u[...] Cu-Salze. Bei der Oxydation von Dikaliumuramil mit $KMnO_4$-Lsg. e[...] steht das Salz $C_4H_4N_3O_4K$, $^1/_2 H_2O$; sehr leicht zersetzlich, gibt [...] Säuren saures, mit Alkalien neutrales alloxansaures Kalium und [...] vielleicht identisch mit dem von **Medicus** beschriebenen oxonsau[...] Kalium. Aus Alloxan und neutralem Dimethylaminsulfit bildet sich [...] Verb. $C_8H_{18}N_4O_7S$ in zwei verschiedenen Kristallformen (Nadeln u[...] Prismen), in W. ll., in organischen Lösungsmitteln nicht l., gibt [...] Säuren SO_2, Alloxan und Alloxanthin. Vff. fassen die Verb. als *Allox[...] dimethylaminsulfit* auf von der Formel I. Durch KCl-Lsg. werden [...] ständige schöne Kristalle von der Verb. $C_4H_2N_2O_7SK_2 + H_2O$ gebild[...] Ebenso reagieren NH_4- und Pb-Salze. Der Körper I ist ein Zwisch[...] prod. zwischen Alloxan und Thionursäure, der Vff. deshalb Formel [...] geben.



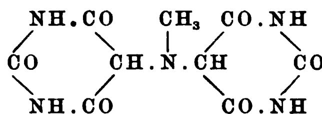


Fu.

Richard Möhlau. Über die Konstitution der Purpursäure u[...] des Murexids[1]). — Anläßlich der Arbeit von **Piloty** über die Kons[...] tution des Murexids bespricht Vf. diese Frage, mit der er sich eingehe[...] beschäftigt hat. Er spricht sich zugunsten der Auffassung des M[...] exids als eines Ketoimids, nicht als eines Oxazinkörpers aus:



Es ist Vf. gelungen, durch vollständige Ausschließung des W., aus M[...] exid in Eisessiglsg. mit HCl-Gas die *freie Purpursäure*, $C_8H_5O_8N_5$, [...] gewinnen, mikroskopische Kristalle, orangerot mit Cantharidenglanz. [...] Versuchen, alkylierte Murexide darzustellen, erhielt Vf. aus Alloxant[...] und HCl-Methylamin *Dibarbiturylmethylamin*,

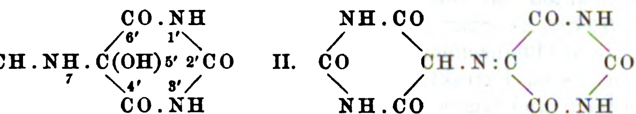


farblose Kristalle. Es gelang nicht, aus diesem durch Oxydation [...] Methylmurexid zu gewinnen. *Ht*

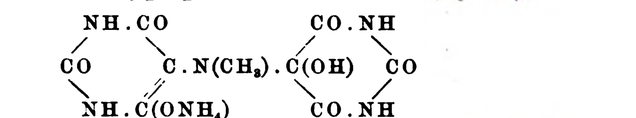
---

[1]) Ber. 37, 2686—2691.

mmer und Julius Stieglitz. Die Konstitution der Pur- des Murexids[1]). — Die bisher allgemein angenommene ormel für die *Purpursäure* ist nicht den Tatsachen ent- f. weisen nach, daß die freie Säure die Formel I. hat, und 00 getrocknete Murexid das NH_4-Salz einer nach Formel II. Säure ist:



mmetrische Konstitution der Purpursäure spricht unter Umstand, daß 1, 3-Dimethyluramil und Alloxan einerseits alloxan und Uramil andererseits verschiedene dimethyl- Salze geben. *1, 3-dimethylpurpursaures Ammonium*, aus Dimethyluramil und Alloxan in wäss. Lsg. unter Zu- -Carbonat bereitet, kleine Prismen, dem Murexid sehr ähn- on HCl in Dimethyluramil und Alloxan wieder gespalten. *purpursaures Ammonium*, in gleicher Weise aus Dimethyl- ramil gewonnen, ist dem vorgenannten Salze sehr ähnlich, HCl in Dimethylalloxan und Uramil gespalten. *4-Methyl- oxan*, $C_9H_7O_6N_5$, aus 5-Amido-4-methyluracil und Alloxan, asse. Seine Bildung steht mit der symmetrischen Formel ch. *7-methylpurpursaures Ammonium* (Hydrat),



us 7-Methyluramil und Alloxan durch Oxydation von il mit HgO und bei Einw. von Methylamin auf bei 100°). Es zeigt keine Tendenz, W. abzuspalten, nach dem Trocknen auf 100° die Zus. $C_9H_{12}O_7N_6$, ormel II. im Einklang steht. Kleine Prismen, dem Mur- lich. *7-äthylpurpursaures Ammonium* (Hydrat), $C_{10}H_{14}O_7N_6$, und Alloxanthin, bleibt auch unverändert bei 100°. Ge- Purpurat und CH_3J geben, in äther. Lsg. erwärmt, *5-Me- re*, $C_9H_7O_6N_5$, während aus Ag-Purpurat *Purpursäure-* tsteht. Aus letzterem spaltet sich beim Überleiten von b, woraus geschlossen werden kann, daß die CH_3-Gruppe lle in den Purpuraten an Sauerstoff gebunden sind. *Ht.*

cko. Untersuchung von Fleisch-, Hefen- und anderen f Xanthinkörper[2]). — II. *Die Xanthinkörper der Hefen-* Gang der Untersuchung, deren Gegenstand „Dresdener aftextrakt" war, gestaltete sich ähnlich, wie bei der Unter- Fleischextraktes auf Xanthinkörper[3]). Das Ergebnis der- aß das *Adenin* die Hauptmasse der in dem Hefenextrakt

---

Chem. J. 31, 661—679. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. 7—270. — [3]) Micko, JB. f. 1903, S. 1074.

enthaltenen Xanthinstoffe bildet. Dem Adenin folgen dann der nach das *Guanin*, das *Hypoxanthin* und schließlich das *Xant* untergeordneter Menge können auch andere Xanthinkörper vo gewesen sein.

Karl Micko. Untersuchung von Fleisch-, Hefen- und Extrakten auf Xanthinkörper[1]). — II. *Die Xanthinkörper des extraktes.* (Fortsetzung). Es wurden folgende Hefenextrakte unt „Ovos" (Pflanzenfleischextrakt), „Sitogen" und „Suppenwürze X" bei diesen Extrakten besteht die Hauptmasse der Xanthinkör Adenin und Guanin, und zwar überwiegt die Menge des erster Menge des Hypoxanthins ist wesentlich kleiner, und am ge findet sich Xanthin vor. III. *Die Xanthinkörper der Extrakt und Bios.* Herkunft und Darst. dieser Extrakte sind Vf. unb In bezug auf die Xanthinkörper zeigt „Bovos" große Ähnlich den übrigen Hefenextrakten, während bei „Bios" die Verteilu selben eine andere ist, indem die Menge des Guanins die des um das Doppelte überwiegt. IV. *Zur Karninfrage.* In den untersuchten Fleischextrakten konnte kein Karnin nachgewiesen Der Körper ist überhaupt ungenügend bekannt. V. *Zur Kenn Kristallisation des Hypoxanthins.* Das Hypoxanthin kristalli zweierlei Formen, nämlich quadratische Oktaëder, welche kein K enthalten, und kristallwasserhaltige Nadeln, die unbeständig sind sie in die wasserfreie Form übergehen. Aus heißen Lsgg. krist die Base ohne W.

S. Isaac. Die Purinbasen der Heringslake[2]). — Wie Sc Nielsen[3]) nachgewiesen hat, finden sich in der Heringslake Pu in beträchtlicher Menge. Um dieselben voneinander zu trennen, Vf. wesentlich das Verfahren von Krüger und Wulff[4]). Am re sten war die Ausbeute an *Guanin* und *Hypoxanthin*, spärli *Adenin*, in ganz untergeordneter Menge an *Xanthin*. Für die A dung dieser Basen wird wohl am einfachsten sein, das Filtrat d nins nach Entfernung des NH_3 mit Pikrinsäure auszufällen u Hypoxanthin von dem Xanthin mit einer der bekannten Meth trennen.

Wilhelm Traube. Der Aufbau der Xanthinbasen aus de essigsäure. Synthese des Hypoxanthins und Adenins[5]). — Die X basen lassen sich, wie Vf. schon gezeigt hat, nicht nur auf d E. Fischer eingeschlagenen Wege, sondern auch direkt synt aus Cyanessigsäure gewinnen. Die Methode ist jetzt mit Erfo zur Darst. des Hypoxanthins und Adenins angewandt worden. essigsäure und Thioharnstoff kondensieren sich zu einem Amino pyrimidin oder Aminothiouracil, dessen Nitrosoderivat durch Re Diaminothiouracil liefert. Die Monoformylverb. dieses Uracils geh Wasserverlust in Thiohypoxanthin über, das, entschwefelt, ei liefert. die mit *Hypoxanthin* identisch ist:

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **8**, 225—237. — [2]) Beit Physiol. u. Pathol. 5, 500—506. — [3]) Daselbst **3**, 270. — [4]) Zeitschr. Chem. **26**, 350. — [5]) Ann. Chem. **331**, 64—88.

```
—CO           NH—CO                 NH—CO
 |             |   |                 |   |
 CH2  ——>     SC   C:NOH  ——>       SC   C.NH2
 |             |   |                 |   ||
—C:NH         NH—C:NH               NH—C.NH2

CO                   NH—CO                  NH—CO
 |                    |   |                  |   |
).NH.CHO  ——>        SC   C.NH  ——>         HC   C.NH
 |                    |   ||  >CH            ||   ||  >CH
).NH2                NH—C.N                 N———C.N
```

Weise wurde aus Thioharnstoff und dem Nitril der Cyan-
nter Vermittelung eines Diaminothiopyrimidins, Triamino-

```
        N=C.NH2
        |   |
        HC  C.NH
        ||  ||  >CH
        N—C.N
```

s und Thioadenins das *Adenin*, (Formel oben), gewonnen.

xy-2-thiopyrimidin oder *4-Amino-2-thiouracil*, $C_4H_5N_3OS$, stoff und Cyanessigester, Nadeln (mit 1 H_2O), l. in heißem *Nitrosoverb.*, $C_4H_4N_4O_2S + {}^1/_2 H_2O$, braune Nädelchen. *o-6-oxy-2-thiopyrimidin* oder *4,5-Diamino-2-thiouracil*, durch Reduktion der Nitrosoverb. mit Ammoniumsulfid, e Prismen, wl. in W. und A. *Monoformylverb.*, $C_5H_6N_4O_2S$ ismen. Das Na-Salz derselben gibt beim Erhitzen auf 250° *thin (6-Oxy-2-thiopurin)*, $C_5H_4N_4OS$, Nadeln, wl. in W. nnte HNO_3 wird dieses in *Hypoxanthin*, welches mit dem Prod. identisch ist, übergeführt. *4,6-Diamino-2-thiopyr-* N_4S, aus Thioharnstoff und Malonitril, Nädelchen, wl. in nd in A. *4,5,6-Triamino-2-thiopyrimidin*, $C_4H_7N_5S$, Pris- eißem W. *Monoformylverb.*, $C_5H_7N_5OS + 1 H_2O$. *Thio- nino-2-thiopurin)*, $C_5H_5N_5S + H_2O$, wl. in heißem W. Zur in *Adenin* wurde Wasserstoffsuperoxyd angewandt. *Ht.*

m Traube und Ludwig Herrmann. Über 2-Phenyl- und 2-Phenyladenin[1]). — Wie das Guanidin lassen sich hren Amidine mit Cyanessigester zu Pyrimidinverbb. kon- elche in Hypoxanthine und Adenine übergeführt werden s Benzamidin und Cyanessigester gewinnt man *2-Phenyl- ypyrimidin*, $C_{10}H_9N_3O$, feine Nadeln, Smp. 252°, l. in nd A. Durch Nitrosierung und Reduktion der Nitroso- *2-Phenyl-4,5-diamino-6-oxypyrimidin*, $C_{10}H_{10}N_4O$, dunkel- le. Erhitzt man dieses mit Ameisensäure, so bildet sich *xanthin*, $C_{11}H_8N_4O$, wl. in W., etwas mehr l. in heißem A. *ilorpurin*, $C_{11}H_7N_4Cl$, aus vorgenannter Verb. mit $POCl_3$, l_3 in *2-Phenyladenin*, $C_{11}H_9N_5$, übergeführt. Nadeln, lös- als das Hypoxanthinderivat. *Ht.*

ehringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfahren ng von 8-Mono-, Di- und Trichlormethylxanthinen. [D. R.-P.). — Durch Einw. von gasförmigem Chlor in berechneter ne Lsg. oder Suspension des 8-Methylxanthinderivates oder uren Salzes erhält man Mono-, Di- und Trichlorprodd. Die

---

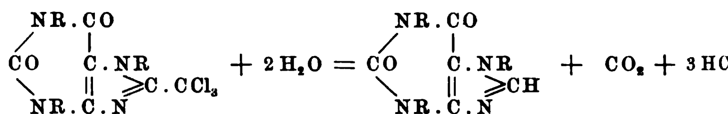
37, 2267—2272. — [2]) Patentbl. 25, 22.

Chlorierung kann auch durch Sulfurylchlorid, Phosphorpentachlo Antimonpentachlorid usw. vorgenommen werden. Die erhaltenen *ne* *Verbb.* sind gut charakterisierte, ziemlich beständige Prodd., wel keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Sie sollen zur Da pharmazeutischer Prodd. Verwendung finden. — Nach einem weite Patent derselben Firma „*Verfahren zur Darstellung von Tetrach coffeïn*“ [D. R.-P. Nr. 146 715][1]), erhält man durch energische Chlorier bei den Homologen der 8-Methylxanthine auch vierfach chlorierte Pro indem außer den Wasserstoffatomen der 8-Methylgruppe noch ein Was stoffatom eines am Stickstoff haftenden Methyls durch Chlor ers wird. Auf diese Weise wurde aus 8-Methylcoffeïn ein Tetrachlormet

```
         CH3.N—CO
        /       |
coffeïn CO      C—N—CH2Cl    dargestellt. Das Prod. soll zur Da
        \       ||  >C.CCl3
         CH3.N—CN
```

pharmazeutischer Präparate Verwendung finden. *Oet*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfah zur Darstellung von Xanthinderivaten. [D. R.-P. Nr. 151 133][2]). Kocht man die 7-Trichlormethylxanthine der Patente Nr. 146 714[3]) u 146 715[2]) längere Zeit mit W., so findet Entw. von CO_2 statt.



Ebenso wirken andere hydrolytisch wirkende Agenzien, wie Oxalsäu Eisessig usw. So erhält man aus 8-Trichlormethylcoffeïn das *Coff* und aus Tetrachlor-8-methylcoffeïn das *Theophyllin.* *Oett*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfah zur Darstellung von 8-Xanthincarbonsäuren. [D. R.-P. Nr. 153 121 — Man erhält die *8-Xanthincarbonsäuren*, wenn man die 8-Trich methylxanthine der hydrolytischen Spaltung durch kurzes Kochen W. oder einer Lsg. eines Alkalisalzes mit einer schwachen Säure (Kaliu acetat) unterwirft, oder indem man die Trichlormethylxanthine mit ein A. erhitzt, in welchem Falle man zunächst die Ester der Carbonsäu gewinnt, welche erst durch Verseifung die zugehörigen Säuren liefe Diese Carbonsäuren spalten sehr leicht Kohlensäure ab, und es entste dann die Xanthine. *Sc*

J. Fromme. Über die quantitative Bestimmung der Xanthinba im Kakao usw.[5]). — Vf. antwortet auf eine Kritik, die sein frühe mitgeteiltes Verfahren von seiten J. Katz' erfahren hat. *Tr*

O. Laxa. Über Milchschokoladen[7]). — Die Abhandlung entl die Ergebnisse der Analysen von Milchschokoladepräparaten, welche Rübenzucker, Kakaomasse und Milchpulver oder eingedickter Milch reitet werden. *Ht*

---

[1]) Patentbl. 25, 22. — [2]) Daselbst, S. 863. — [3]) Daselbst, S. 22. — [4]) selbst, S. 1236. — [5]) Apoth.-Zeitg. 19, 85—86. — [6]) Daselbst 18, 593; JB 1903, S. 1076. — [7]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 471—477.

h. Die Prüfung der Kakaowaren auf Zucker[1]). — Die des *Zuckers* in *Kakaowaren* nach der steueramtlichen Vorbis 3 Proz. zu wenig Zucker, denn dieser läßt sich mit der nen Flüssigkeitsmenge nicht vollständig ausziehen. Richtige n erhalten, wenn die Schokolade zuvor mit P. Ä. entfettet nalysen sind mitgeteilt. *Ht.*

d. Allgemeine Beobachtungen über Kaffee[2]). — Vf., der en Jahren mit Analysen des *Kaffees* beschäftigt hat, ie von ihm befolgten Methoden, namentlich zur Bees *Coffeïns.* Die gefundenen Minimal- und Maximalrschiedenen Bestandteile werden angegeben. Der Coffeïnelte zwischen 0,7 und 2,05 Proz. In gebranntem Kaffee r Gehalt auf 4,3 Proz. erhöhen. Durch das Brennen wird xtraktivstoffe zerstört, und der Zucker verschwindet gänz- Kaffeeaschen finden sich Spuren von Mangan. *Ht.*

. Der Coffeïngehalt des als Getränk benutzten Kaffeeauf- Die von Vf. ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des bei die gepulverte Masse (10 g) mit Chlf. (200 g) und Am-) ausgeschüttelt wird, erlaubt eine genaue Bestimmung des iner Form. Es wurden in drei Proben gebrannten Kaffees 7 Proz. Reincoffeïn gefunden. Aus den Untersuchungen ergab sich, daß die Ausnutzung des Kaffees, was den anlangt, bei Anwendung des Arndtschen Trichters die em sie auf 96,5 Proz. kommt. Darauf folgt der nach der a bereitete Brühkaffee mit 85,2 und zuletzt der durch ein Kaffeefilter gegossene Kaffee mit 60,3 Proz. *Ht.*

áček. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammen- Kaffees und der Kaffeeersatzstoffe[4]). — Als Gegenstand suchungen wählte Vf. die Surrogate (Malzkaffee, Feigenienkaffee) aus der Koliner Kaffeesurrogatfabrik in Prossnitz rgleich einen bis zur kastanienbraunen Farbe gerösteten Die Resultate der Analysen werden mitgeteilt und die nterschiede in der chemischen Zus. des Kaffees und der ervorgehoben. *Ht.*

Graf in München. Verfahren zur Herstellung eines von Pektinstoffen freien Extraktes aus Kaffee, Tee, Maté, Kakao, nde, Waldmeister oder dergleichen. [D. R.-P. Nr. 148906][5]). hitzen der Extrakte mit CO_2 unter Druck werden die Eiktinstoffe ausgefällt und durch Filtrieren entfernt. *Oett.*

Röhrig. Ein Beitrag zur Untersuchung des schwarzen f. gibt eine Zusammenstellung von 26 von ihm untersuchten n verschiedenem Ursprung. Er wollte feststellen, ob die des wasserlöslichen Anteils der Asche eines Tees nur ein Wert von untergeordneter Bedeutung ist. Es ergab sich, allele zwischen den Werten des in W. l. Anteils der Ge-

---

r. öffentl. Chem. 9, 452—454; Ref. Chem. Centr. 75, I, 545. — Chim. [6] 20, 543—549. — [3]) Arch. Pharm. 242, 42—48. — nters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 139—146. — [5]) Patentbl. 25, tschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 730—734.

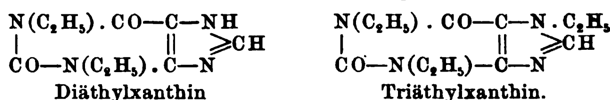
samtasche und denen der in den wäss. Extrakt übergegangenen Mineralstoffe besteht. Die bisher angenommenen Schwankungszahlen der Aschenwerte des Tees müssen nach Vfs. Untersuchung eine Erweiterung erfahren. Auch diese Arbeit bestätigt, daß die wertbestimmenden Merkmale eines Tees nicht auf analytischem Gebiete liegen. *Ht*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von 3¹, 8-Dichlorcoffeïn. [D. R.-P. Nr. 151 190][1]). Das *3¹, 8-Dichlorcoffeïn* kann einfacher und vorteilhafter als nach dem Verfahren des Patentes Nr. 105 050[2]) erhalten werden durch Einw. von Chlorgas in etwas mehr als der berechneten Menge auf 8-Chlorcoffeïn bei Temperaturen über 150°. *Oett*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von (7¹, 8)-Dichlorcoffeïn. [D. R.-P. Nr. 152 122][3]). Läßt man Chlor auf (8)-Chlorcoffeïn bei 100 bis 110° in Abwesenheit eines Lösungsmittels einwirken, so erhält man *(7¹, 8)-Dichlorcoffeïn.*

L. Graf. Über das Kaffeealkaloid Coffearin[4]). — Palladin hat aus rohen Kaffeebohnen ein *Coffearin* benanntes Alkaloid dargestellt, dessen Existenz indessen von anderer Seite bestritten wurde[6]). Vf. erhielt aus rohem Kaffee eine Base, deren Chlorid ein schön kristallisierendes Pt-Doppelsalz lieferte, dessen Zus. mit Palladinos Formel für Coffearin gut übereinstimmt. Vf. stellte die Base aus wäss. Auszügen von Rohkaffee dar, während das Coffearin aus alkalischem Absud dargestellt war. Das Coffearin, welches Vf. aus drei verschiedenen Sorten von *Coffea arabica* und aus *C. sibirica* erhielt, ist demnach als ein, wenn auch nur in geringen Mengen vorkommender, stetiger Bestandteil der rohen Kaffeebohnen anzusehen. *Ht*

Georg Scarlat. Die Darstellung des Diäthylxanthins[7]). — Diäthylharnstoff und Cyanessigsäure kondensieren sich bei Ggw. von Pyridin durch Einw. von $POCl_3$ zu *1,3-Diäthyl-4-imino-2,6-dioxypyrimidin*, $C_8H_{13}O_2N_3 + H_2O$, Nadeln, Smp. 137°. *Isonitrosoverb.*, $C_8H_{12}O_3$… $+ H_2O$, dunkelrote Täfelchen. Geht durch Reduktion mit Schwefelammonium in *1,3-Diäthyl-1,4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin* über, gelbliche Kristalle. Aus dem *Formaldehydderivat* dieser Verb., $C_9H_{14}O_3$…, Smp. 235°, bildet sich beim Schmelzen unter Wasserabspaltung *Diäthylxanthin*, $C_9H_{12}O_2N_4$, gelbe Prismen, Smp. 208°, welches durch Äthylierung in *Triäthylxanthin*, $C_{11}H_{16}O_2N_4$, Smp. 115° übergeht.



Diäthylxanthin Triäthylxanthin. *Ht*

Robert Behrend. Über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung[8]). — In dem experimentellen Teil der Abhandlung gibt Vf. eine Zusammenstellung zahlreicher quantitativ ausgeführter Untersuchungen über den Verlauf der Oxydation der Harnsäure mit Kalium…

---

[1]) Patentbl. 25, 965. — [2]) Vgl. JB. f. 1899, S. 1429. — [3]) Patentbl. … 1236. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 10, 279—281; Ref. Chem. Centr. 75, … 837. — [5]) JB. f. 1894, S. 1897. — [6]) Hilger und Juckenack, JB. f. 1… S. 1669. — [7]) Bull. Soc. Sciences de Bucarest 13, 155—159; Ref. Chem. Ce… 75, II, 1497. — [8]) Ann. Chem. 333, 141—160.

ıt in alkalischer Lsg. Die isolierten Prodd. waren Allantoin ıern mit Essigsäure) und uroxansaures Kalium (beim Einit überschüssiger KOH). Unter Berücksichtigung des geliegenden Materials, namentlich der Untersuchungen von [1]), Siemonsen[2]), Behrend und Grünewald[3]), Behrend e[4]), sowie der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden ng kann man sich, nach Vf., von dem Verlauf der Oxydation ıre in alkalischer Lsg. eine bestimmte Vorstellung machen. Prod. wird *Glycoluriloxycarbonsäure* und dann verschiedene ıchenprodd. angenommen, welche schließlich *Allantoin* (und *e*) liefern. Keines dieser Zwischenprodd. konnte bis jetzt den, aber ihr Vorhandensein in der alkalischen Oxydationslsg. n Versuchen Vfs. mit Sicherheit hervor. *Ht.*

ılm Traube. Über 2-Aminoadenin (2,6-Diaminopurin[5]). ril und Guanidin kondensieren sich zu *2,4,6-Triaminopyr-* H_7N_5, *Sulfat*, $C_4H_7N_5 . H_2SO_4 + H_2O$. Durch Nitrosierung ion geht der Triaminokörper in *2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin*, er. *Sulfat*, $C_4H_8N_6 . H_2SO_4 + 3 H_2O$, feine Nadeln. Das vat des Tetraaminkörpers verliert beim Schmelzen (Smp. 5°) W. und geht in *2-Aminoadenin*, $C_5H_4N_6$, über. Schön Prismen, l. in heißem W. *Ht.*

Säurenitrile.

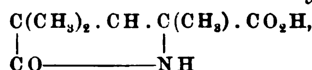
nico Ganassini. Über die Blausäure und ihren toxi- Nachweis[6]). — Versuche mit Kaninchen ergaben, daß Blauhämatisches Gift im strengen Sinne des Wortes ist, obgleich indung mit dem Methämoglobin des Blutes auftreten kann. ringe, aber tödlich wirkende Mengen Blausäure dem Orgaeführt, kann sie nicht auf chemischem Wege nachgewiesen it derselben Schnelligkeit, mit der das Gift auf die lebenden irkt, verwandelt es sich in wenig bekannte, leicht eliminier- Nur die im Überschuß angewandte, nicht zur Wirkung gelausäure läßt sich nach dem Tode nachweisen. Vf. bespricht die Rkk., welche zum Nachweis dieser Verb. dienen können. *Ht.*

r Lapworth. Reaktionen, welche die Addition von Cyanan Kohlenstoffverbindungen betreffen. II. Cyanhydrine, be- komplexe Säuren[7]). — Wenn die Auffassung des Vfs. über ismus der Blausäureaddition richtig ist[8]), konnte erwartet ß die Cyanhydrine sauren Charakter besitzen, und daß die bb. sich mit KCN beim Überschuß desselben vereinigen. ch bei einigen hierhergehörigen Verbb. der Fall. *Benz-*

32, 2723; JB. f. 1899, S. 1439. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 1219. — n. 323, 178. — [4]) Daselbst 327, 253; JB. f. 1903, S. 1072. — 4544—4547. — [6]) Boll. della soc. med. chirurg. di Pavia 1904; Centr. 75, II, 718. — [7]) Chem. Soc. J. 85, 1206—1214. — [8]) Da-5; JB. f. 1903, S. 1081.

aldehydcyankalium, $C_6H_5.CH(OK).CN$ + aq., entsteht, we
Aldehyd bei 0° in gesättigte KCN-Lsg. eingetragen wird. Rekta
Platten. Wird von kaltem W. partiell zers., ist dagegen in K
beständig. Durch Säuren wird das freie Cyanhydrin als Öl au
Campherchinoncyankalium, $C_{10}H_{14}\langle\begin{smallmatrix}C(OK).CN\\|\\CO\end{smallmatrix}$ + aq, wie das
nannte dargestellt, bildet rektanguläre Platten, löst sich in ei
W., wird von CO_2 zers. Vergleichende Versuche mit β-Naphtol
daß die Cyanhydrine schwächere Säuren als die Phenole sind.
andere Carbonylverbb. lösen sich in KCN, ohne kristallinisch
tionsprodd. zu geben. Die gesättigten fetten und aromatischen
werden von KCN-Lsg. nicht aufgenommen.

Arthur Lapworth. Reaktionen, welche die Addition vo
wasserstoff an Kohlenstoffverbindungen betreffen. III. Einwirku
Kaliumcyanid auf Mesityloxyd [1]). — Die Äthylenbindung in
gesättigten Ketonen und Aldehyden kennzeichnet sich durch
Reaktionsfähigkeit. Ein eingehendes Studium der Additions
den genannten Verbb. bietet in theoretischer Hinsicht großes In
Hierzu eignet sich in erster Linie die Einw. des CNH. Erhi
eine alkoh. Lsg. von Mesityloxyd (1 Mol.) mit einer wäss. Lsg. v
(2 Moll.) und $FeSO_4$, so erfolgt Addition von 1 Mol. HCN. Du
handlung mit HCl geht das Reaktionsprod. in *Mesitonsäure* [2])
$.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$, über. Aus Bromäthyl unter Zusatz v
kristallisiert die Säure in großen Rhomben, Smp. 75,5 bis 76.5°.
carbazon, $C_8H_{15}O_3N_3$, Smp. 197°. *Oxim*, $C_7H_{13}O_3N$, Smp. 93
Phenylhydrazon, $C_{13}H_{18}O_2N_2$, Smp. 135°. *p-Nitrophenylh*
$C_{13}H_{17}O_4N_3$, Smp. 190°. Wirkt Na-Hypobromit auf Mesitonsä
so bildet sich as-Dimethylbernsteinsäure. — Wird eine Mischu
Mesityloxyd in A. und KCN (2 Moll.) in W. erhitzt, mit ver
neutralisiert und später angesäuert, so resultiert durch Addit
2 Moll. CNH *Mesitonnitrilcyanhydrin*, $CN.C(CH_3)_2.CH_2.C(C$
.CN, flache Nadeln, Smp. 165 bis 166°, wl. in P.Ä., mehr l. in Ä.
sauren Charakter. Durch HCl wird es zu *Mesitylsäure*,


$$\begin{array}{l}C(CH_3)_2.CH.C(CH_3).CO_2H,\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CO\text{———————}NH\end{array}$$

hydrolysiert.

Arthur Lapworth. Bemerkung über die Addition vo
wasserstoff an ungesättigte Verbindungen [3]). — Nach Knoev
verbindet sich Mesityloxyd beinahe quantitativ mit CNH.
beobachtet, daß die αβ-ungesättigten Ketone sich nicht mit C
einigen, wenn jede Spur von basischen Verunreinigungen ve
wird. Bei Ggw. von Basen oder Metallcyaniden verbinden
Alkylidencyanessigsäuren mit CNH leicht zu Verbb. CHX(C
$(CN).CO_2H$, welche bei der Hydrolyse Alkylbernsteinsäuren liefe

Jul. Tröger und Otto Lüning. Beiträge zur Kennt
chlorierten Acetonitrile [4]). — Tröger hat früher durch Reduk

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1214—1225. — [2]) Pinner, JB. f. 1881,
f. 1882, S. 754. — [3]) Chem. News 90, 302. — [4]) J. pr. Chem. [2] 69, 3

α-Dichlorcyanäthyls Cyanurtriäthyl und schließlich eine
naloge Base, $C_9H_{16}N_2$, erhalten. Es wurde versucht, ob
lymere *Trichloracetonitril*, aus flüssigem Trichloracetonitril
itet, sich ähnlich verhält. Bei den in alkoh. Lsg. mit Zn-
hrten Versuchen trat aber Aufspaltung des Triazins ein.
che betrafen die Einw. von HCl und HBr auf Monochlor-
fand aber hierbei keine Polymerisation statt. Die Beob-
Weddige und Körner[1]), sowie von Bisscopinck[2])
von Additionsprodd. des Nitrils mit HCl und HBr wurden
h sind die primären Prodd. sehr labil und können nicht
n, gehen aber in stabile Verbb. über. Beim längeren
n sich aus dem mit HCl gesättigten Nitril Kristalle von
imidchlorid, $CH_2Cl.CCl:NH$, aus, welches von W. in *Di-
d*, $C_4H_5NO_2Cl_2$, übergeführt wird. Das labile Additions-
nochloracetonitril und HBr geht in ein stabiles, (CH_2Cl
), über, das indessen nicht völlig rein erhalten wurde.
s Dichlordiacetamid. *Ht.*

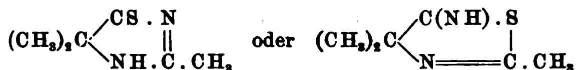
enry. Über einige Derivate des Glycolsäurenitrils[3]). —
ler K-Salze der fetten Säuren auf Chloracetonitril, $Cl.CH_2$
f. die entsprechenden Säurederivate des Glycolsäurenitrils
, $CHO.O.CH_2.CN$, fl., Sdp. 172 bis 173°, $D.^{20}$ 1,182,
Vird beim Erhitzen mit W. in Ameisensäure und Glycol-
palten. *Acetat*, Sdp. 179 bis 180°, $D.^{20}$ 1,103. *Propionat*,
89°, $D.^{20}$ 1,062. *n-Butyrat*, Sdp. 200°, $D.^{20}$ 1,021. Auch
en dieser Verbb. wurden bestimmt. Bei Einw. von sekun-
auf Glycolsäurenitril erfolgt die Rk. nach folgender Glei-
$H_2.OH + HN.R_2 = CN.CH_2.NR_2 + H_2O$. Bei An-
Dimethylamin entsteht *Cyantrimethylamin*, $CN.CH_2.N$
39 bis 140°. Weiter wurden dargestellt: *Diäthylcyan-
*$N.CH_2.N(C_2H_5)_2$, Sdp. 170°, *Dipropylcyanmethylamin*,
$_3H_7)_2$, Sdp. 200 bis 202°, und *Cyanmethylpiperidin*, CN
, Sdp. 210°. *Ht.*

venagel und Ernst Mercklin. Über alkylierte Amino-
— Die Untersuchung betrifft die Umsetzung von Aldehyd-
aliphatischen Aminen. Werden die gebildeten alkyl- oder
ethanschwefligsauren Salze mit KCN in Rk. gebracht, so
ylierte Aminoacetonitrile. *Diäthylaminomethanschweflig-
n*, $(C_2H_5)_2N.CH_2.SO_3Na$, aus Formaldehydbisulfit und
vird von HCl in CH_2O, SO_2 und *Tetraäthylmethylendiamin*,
223°, gespalten und gibt mit Acetanhydrid *Acetyldiäthyl-*
, $(C_2H_5)_2N.CH_2.O.CO.CH_3$, Sdp.$_{14,5}$ 81 bis 82°. *Di-
onitril*, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CN$ (mit KCN gewonnen), Sdp.$_{14}$
laminopropionitril, $(C_2H_5)_2N.CH(CH_3).CN$, Sdp.$_{17}$ 68°.
α-isobutylacetonitril, $(C_2H_5)_2N.CH(C_4H_9).CN$, aus Valer-
, Sdp.$_{11}$ 88,5 bis 89°. *Diäthylamino-n-caprylsäurenitril*,
$(C_6H_{13}).CN$, Sdp.$_{11}$ 125 bis 126°. *Diäthylaminobenzyl-
*$_2N.CH(C_6H_5).CN$, Sdp.$_{11}$ 130 bis 131°. *Diäthylamino-*

em. [2] 31, 176; JB. f. 1885, S. 629. — [2]) Ber. 6, 792. — [3]) Belg.
4, S. 895—906. — [4]) Ber. 37, 4087—4094.

p-methoxybenzylcyanid, $C_{12}H_{18}ON.CN$, Nadeln, Smp. 44°, Sdp. Die Verseifung des Nitrils geht nur bis zum entsprechenden Am 161°. Aus Piperonal wurde das Nitril, $C_{12}H_{16}O_2N.CN$, ge Smp. 43 bis 44°, Sdp.$_{12,5}$ 179,5°. *Äthylaminoacetonitril*, $C_2H_5.N$ .CN, Sdp.$_{29}$ 81 bis 83°, gibt mit Phenylisocyanat *Cyanometh phenylthioharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.N(CH_2.CN).C_2H_5$, Smp. 1 mit Phenylsenföl *Cyanomethyläthylphenylthioharnstoff*, $C_{11}H_{13}N_3$ 184 bis 185°. *Äthylaminobisacetonitril*, $NC.CH_2.N(C_2H_5).C$ Sdp.$_{13}$ 141°. *Äthylaminoisobutylacetonitril*, $C_2H_5.NH.CH(C_4$ Sdp.$_{12}$ 83,5 bis 84°. *Äthylamino-n-caprylsäurenitril*, $C_2H_5.$ $(C_6H_{13}).CN$, Sdp.$_{12}$ 122°.

Gustaf Hellsing. Über das α-Acetylaminoisobutyroni einige daraus erhaltene Verbindungen[1]). — Durch Einw. vo ammonium auf Aceton wurde das *α-Aminoisobutyronitril* ge Unbeständiges Öl. *α-Acetylaminoisobutyronitril*, $(CH_3)_2C(CN).$ $.CH_3$, Tafeln oder Nadeln, Smp. 106°. Wurde durch Verseifen i und Ester der Acetylaminoisobuttersäure sowie in α-Aminoisobut übergeführt. Mit H_2S verbindet sich das Nitril zu *α-Acetylan isobutyramid*, $CH_3.CO.NH.C(CH_3)_2.CS.NH_2$, lange Nadeln, Sr l. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. Bei 180 bis 190° spaltet d W. ab unter Bildung einer Verb. $C_6H_{10}N_2S$, Smp. 163°, l. in W. Bzl. *Hydrochlorid*, $C_6H_{11}N_2SCl$. Die Verb. kann entweder



also ein *Trimethylthioketo-α-dihydroxyglyoxalin* oder ein *Thiaz* sein. Vf. findet die erstere Annahme wahrscheinlicher.

H. Guillemard. Über Äthylcarbylamindibromid[2]). — Da *carbylamindibromid*, $C_2H_5.NCBr_2$, kann nur unter Ausschluß dargestellt werden, am besten durch Einw. von Brom auf ei oder CS_2-Lsg. des Carbylamins. Nadeln, Smp. 50 bis 55°, S bis 147°. Polymerisiert sich beim Überhitzen. Durch W. wird der Gleichung: $C_2H_5.N:CBr_2 + 2H_2O = C_2H_5.NH_2HBr + CO_2$ zers. Mit H_2S bildet sich (in CS_2-Lsg.) neben Äthylsenföl *Äthy monocarbylammoniumbromid*, $C_2H_5.NCBr_2.HBr$, leicht zers. masse. HCl gibt *Äthyldibromcarbylammoniumchlorid*, $C_2H_5.NC$ und Äthyljodid das entsprechende *Jodid*. Äthylalkohol reagie Bildung von Äthylbromid und des Hydrobromids des Äthyliso HgO erzeugt Äthylisocyanat, CuS und Ag_2S Äthylsenföl. N in die CS_2-Lsg. eingeleitet, führt zur Bildung von *Äthylcarbylan guanidin*, $C_2H_5.NC<^{NH}_{NH}>CN.C_2H_5$, Nadeln, Smp. 90 bis 9 A. und Ä., unl. in Bzl., wl. in kaltem W. *HCl-Salz*, in W. ll. *Pikrat*, fast unl.

E. Paternò und E. Pannain. Elektrolytische Darstell Kaliumcyanats[3]). — Unter folgenden Bedingungen läßt sich d fast vollständig in K-Cyanat elektrolytisch überführen. 1. Die

---

[1]) Ber. 37, 1921—1925. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 605- [3]) Gazz. chim. ital. 34, II, 152—155.

ro Liter enthalten. 2. Ggw. von 1 Mol. KOH pro Liter. 6 Volt. 4. Stromdichte bei der Anode 1 bis 4 Amp. ischung der Elektrolyte durch Rührung der Anode. Ein ts scheidet sich während der Elektrolyse kristallinisch vird durch Konz. der Lsg. gewonnen. *Ht.*

ean. Die Bromierung von Silbercyanat[1]). — Wirkt hnlicher Temperatur auf *Silbercyanat* ein, so bildet sich rodukt (AgCNOBr). Eine Rk. nach der Gleichung: $Br_2 = 2\,AgBr + 2\,CNBr + O_2$ findet nicht statt. Das pröde, gelbe Substanz, welche beim Erhitzen Brom ab- wird es nach der Gleichung: $18\,AgCNOBr + 6\,H_2O$ $4\,C_3O_3N_3H_3 + CO_2 + 3\,N_2$, also unter Bildung von ers. Bei Einw. von A. entsteht Aldehyd, während es von trockenem HCl nach der Gleichung: $6\,AgCNOBr$ $2\,AgCl + 4\,AgBr + 6\,CNCl + 4\,H_2O + O_2 + Br_2$ ein höheres, unbeständiges Additionsprod. scheint bei uf Silbercyanat zu entstehen. *Ht.*

c. Bestimmung von Sulfocyaniden in Gegenwart von Silbernitrat Fällungen geben[2]). — Die von Ebelmen Methode, den Schwefel des *Sulfocyanids* mit $KMnO_4$ zu eren, gibt keine guten Resultate. Ein hierzu geeignetes l hat Vf. in den bei der Elektrolyse reiner Chloride ent- laugen gefunden. Eine Stärke von 18 bis 20 g wirk- ro Liter ist genügend. Genaue Vorschriften zur Aus- alyse werden gegeben. Sind Sulfate in der Probe vor- deren Menge in Abzug gebracht. *Ht.*

ci. Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel[3]). mel wird mit 10 bis 12 Tropfen Speichel versetzt und , wobei, wenn *Rhodanwasserstoffsäure* vorhanden ist, on metallischem Hg beginnt. Die Rk. ist folgende: $CNS = Hg + Hg(CNS)_2 + 2\,KCl$. Magensaft und eagierende Fll. des Körpers wirken gleichfalls red. auf *Ht.*

Grossmann. Über die Verbindungen der Metall- organischen Basen. I. Mitteilung[4]). — Es werden fol- eschrieben: *Silberrhodanidpyridin*, $AgSCN \cdot C_5H_5N$. *pyridin*, $CuSCN \cdot 2\,C_5H_5N$. *Bleirhodanidpyridin*, Pb N. Verbb. des *Manganorhodanids mit Pyridin*, Mn N, und $Mn(SCN)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ (auch $MnBr_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ und). *Nickelrhodanidpyridin*, $Ni(SCN)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$. Verbb. *danids mit Pyridin*, $Cd(SCN)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ und $Cd(SCN)_2$ *Pyridiniumcadmiumrhodanid*, $(C_5H_5N)Cd(SCN)_3$, also dR_3. Verbb. des *Zinkrhodanids mit Pyridin*, $Zn(SCN)_2$ $n(SCN)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$, sowie das Doppelrhodanid, $(C_5H_5N)_2$ $(C_5H_5N)_2ZnBr_4$]. *Ht.*

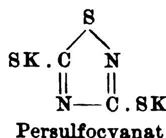
c. J. 85, 1370—1375. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, m. Centr. 75, I, 1035. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 162; . 75, II, 478. — [4]) Ber. 37, 559—569.

Richard Firbas. Zur quantitativen Bestimmung des ät Senföles[1]). — Vf. hat die Methoden von Grützner, K E. Dieterich und Gadamer kritisch geprüft und gefunden vollständige Umsetzung der Thiosinaminsilberverb. zu Ag_2S in bei 24 stündigem Stehen nicht erreicht wird. Bei längeren erhöhen sich die Zahlenwerte, ebenso beim Erwärmen, und die ist proportional der Erwärmungsdauer. Das im Kommen D. A. B. empfohlene kurze Erwärmen auf 80° ist nicht ausrei nach 1 stündigem Erhitzen auf 80° noch ein schwacher Sen wahrgenommen wird. Am raschesten verschwindet der Ger Erhitzen im Druckfläschchen auf 100°. Man erhält so di Werte.

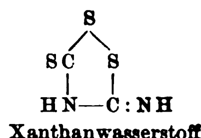
A. Vuillemin. Senfölbestimmungen[2]). — Vf. hat Besti von *Senföl* im Senfsamen, sowie im Senfpapier ausgeführt, i hierbei eine Reihe von verschiedenen Methoden auf ihre Brau geprüft hat. Er hält die Methode von K. Dieterich, bei überdestillierte Senföl durch Einleiten von NH_3 in Thiosinam geführt, letzteres mit $AgNO_3$ in Ag_2S umgesetzt und schließl gewogen wird, für die einfachste Methode, die gute Resultate dieser Methode macht Vf. noch einige Bemerkungen. Er fü etwas veränderter Form, wie folgt, aus. Um Verluste an dem s flüchtigen Senföle zu vermeiden, wird der feinst zerriebene S in einem geschlossenen Rundkolben mit W. (25 bis 30°) unter Umschütteln 1 Std. stehen gelassen, dann versetzt man mit A., mit einem Kühler, dessen Vorlage NH_3 und A. enthält, und d Destillat wird mit $AgNO_3$ auf dem Wasserbade erwärmt und sammelte Ag_2S nach dem Trocknen bei 80° gewogen.

A. Vuillemin. Über den Gehalt an ätherischem Senföl i schem Senfpapier[3]). — Vf. teilt Analysen über den Senfölgeha nanntem Senfpapierpräparat mit.

A. Hantzsch und M. Wolvekamp. Die Konstitutio genannten Dithiocyansäure und Persulfocyansäure[4]). — Au experimenteller Untersuchungen sind Vff. zu einer Deutung stitution und Beziehungen der *Dithiocyansäure* und des „*wasserstoffs*“ gelangt, welche von der, die Klason[5]) gegeben weicht. Die Dithiocyanate sind nicht cyklisch konstituiert, *Cyanamidodithiocarbonate*, $(MeS)_2C:N.CN$. Die Salze und Persulfocyansäure entsprechen der von Klason begründeten dagegen leitet sich die freie Säure, der Xanthanwasserstoff, v ganz anderen Ringe ab:



Persulfocyanat



Xanthanwasserstoff

---

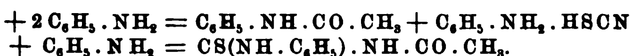
[1]) Pharm. Post 37, 33—36. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Chem 42, 141—145. — [3]) Daselbst, S. 307. — [4]) Ann. Chem. 331, 265- [5]) J. pr. Chem. [2] 38, 366; JB. f. 1888, S. 719 ff.

nnte Verb. ist also *Imidothiosulfazolidin*. Analoge Disulf-
te sind *Thiuret*, sowie die sog. *Senfölоxyde* und *Senföl-*
ierher gehörigen Derivate geben bei der Reduktion Thio-
., reagieren unter Schwefelabspaltung mit Anilin und
lkalien unter Abgabe von Schwefel in Cyanamidderivate
I. *Derivate der Cyanamidodithiokohlensäure. Cyanamido-*
ures Kalium (sog. dithiocyansaures Kalium), $(KS)_2C:N.CN$,
l und Schwefelkohlenstoff, sowie aus Xanthanwasserstoff
rgestellt. Durch HCl wird die *freie Säure*, $HS.C(S):NH$
orm gelber Nadeln ausgefällt. *Dimethyläther*, $(CH_3S)_2C$
lose Blättchen, Smp. 57°, ganz verschieden von Rhodan-
onz. HCl erwärmt, gibt der Äther *Carbamidodithiokohlen-*
äther, $(CH_3S)_2C:N.CO.NH_2$, Sternchen, Smp. 217°, l. in
us dem K-Salz und H_2S bildet sich additionell *thiocarb-*
hlensaures Kalium, $(KS)_2C:N.CS.NH_2$ (?), gelbe Kristalle.
n des Pb-Salzes der Cyanamidodithiokohlensäure entsteht
Fl., wahrscheinlich *Cyansenföl*, $SC:N.CN$. II. *Derivate*
yansäure. Es werden die Darst. und Eigenschaften der
d Ag-Salze beschrieben. Die Versuche zur Isolierung der
Persulfocyansäure waren kaum erfolgreicher, als die von
stellten. *Dimethylpersulfocyanat*, $C_4H_6N_2S_3$, entsteht leicht
n durch Alkylierung, Prismen, Smp. 42°, Sdp. 279°, in
organischen Fll. ll., in W. kaum l. Gibt bei Reduktion
rnstoff. III. *Xanthanwasserstoff und Derivate*. Die Rei-
äure läßt sich durch Auflösen in konz. H_2SO_4 und Ein-
bewerkstelligen, l. in Pyridin. Versuche zur Darstellung
es Xanthanwasserstoffs waren resultatlos. *Acetylxanthan-*
sher Acetylpersulfocyanat genannt):



wie ein echtes Disulfazolidinderivat. IV. *Thiuret*. Das
nit Alkalien Salze der Cyanamidophenylthiocarbaminsäure.
$CH_3S)C(C_6H_5NH):N.CN$, Smp. 187°, *Äthyläther*, Smp.
Benzyläther, Smp. 185 bis 186°. *Ht.*

Elliot Doran. Der tautomere Charakter der Acylthio-
Die Tendenz des *Acetylthiocyanats*, als solches oder als
zu reagieren, ist wesentlich von der Temperatur abhängig,
auch von der Natur der mit der Verb. in Rk. tretenden
ilin kann sich die Rk. nach einer der beiden folgenden
ollziehen:



$+ 2\,C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH.CO.CH_3 + C_6H_5.NH_2.HSCN$

$+ C_6H_5.NH_2 = CS(NH.C_6H_5).NH.CO.CH_3.$

findet bei gewöhnlicher Temperatur, die zweite beim Er-
Ht.

News 89, 92.

Diazoverbindungen.

Th. Curtius und E. Müller. Neue Untersuchungen über Dia fettsäureester [1]). — Es ist als allgemeine Regel anerkannt worden, nur diejenigen Aminoverbb. mit einer Aminogruppe an einem fet Kohlenwasserstoffrest durch Einw. von salpetriger Säure Abkömmli des Diazomethans liefern können, welche an dem C-Atom noch e —CO—-Gruppe besitzen [2]). Ein freies OH darf dagegen an dem Carbo kohlenstoffatom nicht mehr enthalten sein. Ferner muß an demsel C-Atom, an welchem sich die Aminogruppe befindet, mindestens H-Atom vorhanden sein, um der salpetrigen Säure die Bildung des A methanringes unter Abspaltung von 2 Moll. H_2O zu ermöglichen. schönsten und beständigsten Azomethanderivate aber liefern diejeni Aminoverbb., welche, wie Diazoessigester, aus der Gruppe (CH_2.N durch Diazotieren hervorgehen. Diese Diazoverbb. enthalten am C-At des Azomethanringes selbst noch ein H-Atom. — *Experimentelles: Dia bernsteinsäureäthylester*, $C_2H_5O_2C.CN_2.CH_2.COO.C_2H_5$, erhalten salzsaurem Asparaginsäureäthylester und $NaNO_2$. Goldgelbes Öl. Z bei Sdp.$_{10}$ = 120° im Vakuum (Vorsicht!). $D._4^{18}$ = 1,132, n_D^{18} = 1,46 *Salzsaurer Phenylalaninäthylester*, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2)COO.C_2H_5$. aus salzsaurem Phenylalanin mit 3%iger alkoh. HCl hergestellt. salzsaure Ester ist ll. in H_2O, wl. in A. und Essigester, unl. in Ä. S 127°. *Phenylalaninmethylester*, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2)COOCH_3$, wie Äthylester aus salzsaurem Phenylalanin dargestellt. Wasserklare Sdp.$_{12}$ = 141°. $D._4^{22}$ = 1,096, n_D^{20} = 1,5203. Nach mehrwöchentlich Stehen kristallisieren aus dem flüssigen Ester weiße Nädelchen welche als das von E. Fischer [3]) aus dem Äthylester durch Erhitze der Bombe dargestellte *Dibenzyldiazipiperazin* erkannt wurden. S *saurer Phenylalaninmethylester*, aus äth. Lsg. durch HCl ausgef Gelbe Nadeln, Smp. 158° unter Zers. Löslichkeitsverhältnisse wie b Äthylester. *Salpetrigsaurer Phenylalaninäthylester*, $C_6H_5.CH_2.CH$(N $COO.C_2H_5.HNO_2$; aus salzsaurem Phenylalaninäthylester und NaN Der salpetrigsaure Ester schmilzt schon zwischen den Fingern *Diazoverb.* zusammen. *β-Phenyl-α-diazopropionsäureäthylester*, C $.CH_2.CN_2.COO.C_2H_5$, aus salzsaurem Phenylalaninäthylester, Na und verd. H_2SO_4. Goldgelbe Fl. von aromatischem Geruch. Fast in H_2O. Sdp.$_{11}$ = 90 bis 94° ohne Zers. J wird durch ihn u Aufbrausen entfärbt. Verd. Mineralsäuren zers. ihn erst beim Erwärn $D._4^{20}$ = 1,107, n_D^{16} = 1,5367. *α-Oxy-β-phenylpropionsäureäthyle* $C_6H_5.CH_2.CH(OH)COO.C_2H_5$, bildet sich aus dem rohen Diazoeste Vakuum beim Sdp.$_{15}$ = 126°. Wasserklare Fl. *β-Phenyl-α-diazoprop säuremethylester*, $C_6H_5.CH_2.CN_2.COOCH_3$, aus salzsaurem Phenylala methylester analog dem Äthylester dargestellt. Orange gefärbte, angen riechende Fl. Sdp.$_{12}$ = 85 bis 87°. J wird vollständig entfärbt. $D._4^{20}$ = 1, n_D^{26} = 1,5435. *α-Diazopropionsäureäthylester*, $CH_3.CH_2.COO.C$

---

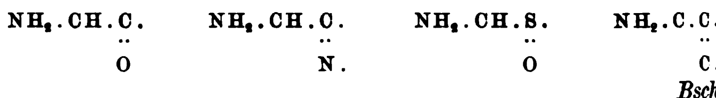
[1]) Ber. 37, 1261—1279. — [2]) Vgl. Angeli, Ber. 26, 1715; JB. f. S. 1445, 1918. — [3]) Ber. 34, 451.

m Alaninäthylester, $NaNO_2$. Goldgelbe Fl., $Sdp._{41} = 65$ $= 1{,}086$, $n_D^{18} = 1{,}4472$. *α-Diazopropionsäuremethylester*, $OOCH_3$, wie der Äthylester aus salzsaurem Alaninmethyl- NO_2 erhalten. Goldgelbe Fl. von angenehmem Geruch. bis 45°. $D._4^{13} = 1{,}101$, $n_D^{20} = 1{,}4487$. Durch Einw. von m NH_3 entstand *Dijodpropionamid*, Smp. 131°. Aus *α-Di- ıreester* bildet sich beim Erhitzen der bei 234 bis 236° *ethylfumarsäureäthylester*, der aus 2 Moll. in gleicher Weise Fumarsäureester selbst aus 2 Moll. Diazoessigester. *Salz- ıinobuttersäureäthylester*, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COO$ wurde aus α-Aminobuttersäure nach E. Fischer[1]) erhalten. Ziemlich l. in H_2O und A., unl. in Ä. *Salzsaurer α-Amino- thylester*, aus α-Aminobuttersäure durch Einw. von 3 Proz. Holzgeist erhalten. Smp. 139°. Löslichkeitsverhältnisse ylester. *α-Diazobuttersäureäthylester*, $CH_3.CH_2.CH_2.CN_2$ aus α-Aminobuttersäureäthylester durch Diazotierung ge- nahezu reinem Zustande bildet der Ester eine goldgelbe 'l. $Sdp._{11} = 63$ bis 65° ohne Zers. $D._4^{21} = 1{,}028$, n_D^{21} *x-Diazobuttersäuremethylester*, $CH_3.CH_2.CH_2.CN_2.COO$ ellung aus α-Aminobuttersäuremethylester wie beim Äthyl- $= 54$ bis 56°. Hellorangegelbe Fl. $D._4^{18} = 1{,}043$, n_D^{24} *α-Diazocapronsäureäthylester*, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CN_2$, aus salzsaurem Leucinester nach E. Fischer, über den ester, durch äth. HCl dargestellt, wurde diazotiert und arytlauge und Wasserdampf destilliert, dann mit Ä. aus- mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum verdunstet. $Sdp._{12}$ °. $D._4^{15} = 0{,}9605$, $n_D^{19} = 1{,}4329$. *α-Dijodcapronsäure-* $H_2.CH_2.CH_2.CJ_2.CO.NH_2$, entsteht wie Dijodacetamid gester. Hellgelbe Nadeln, welche sich gegen 180° bräunen, emperatur unter J-Ausscheidung zers. Salzsaurer β-Amino- äthylester bildet bei Einw. von $NaNO_2$ nicht den Diazo- n *β-Oxypropionsäureester*, Sdp. 185°, und wenig *β-Chlor- ester*, Sdp. 162°. Ebenso entstand aus salzsaurem β-Amino- ısäureester und $NaNO_2$ *αβ-Dioxypropionsäureäthylester*, 00°, aus salzsaurem *β-Aminobuttersäureäthylester* und $NaNO_2$ *äureäthylester*, Sdp. 170°. *γ-Aminobuttersäureäthylester* in l-Salzes, lieferte mit $NaNO_2$ nicht den Diazoester, sondern *-Oxybuttersäureäthylester* und *γ-Butyrolacton*. Salzsaurer thranilsäureäthylester und $NaNO_2$ wirkten zunächst derart ein, daß *salpetrigsaurer Hexahydroanthranilsäureäthylester* 'ar. Auf Zusatz von H_2O und verd. H_2SO_4 wurde *Hexa- äureester*, $Sdp._{30} = 120$ bis 121°, erhalten. *Salzsaurer ropionsäureäthylester*, $CH_2(NH_2)CH(NH_2)COO.C_2H_5.2HCl$, gt durch Kochen von α,β-Diaminopropionsäurechlorhydrat iger alkoh. HCl. Das salzsaure Salz des Esters schm. bei unter Zers. Durch Einw. von $NaNO_2$ auf den salzsauren *propionsäureester* entsteht nach Ansicht der Vff. der noch

34, 443.

nicht näher untersuchte *β-Oxy-α-diazopropionsäureäthylester*, CH_2(
.CN_2.COO.C_2H_5. *Bsc*

A. Angeli. Neue Untersuchungen über Diazofettsäuren [1]. —
weist darauf hin, daß er sich schon vor 11 Jahren mit dem Ein
beschäftigt habe, den die Gruppen CO und COOR auf die Bestän
keit der Diazoverbb. ausüben, die durch Behandlung der primären An
mit salpetriger Säure entstehen, und daß er dies zu der gleichbetite
Abhandlung von Th. Curtius und R. Müller [2]) bemerken müsse.
fügt hinzu, daß seine Regel, die noch allgemeiner gehalten ist,
dem durch die Untersuchungen von Curtius selber über das *Am*
acetonitril [3]) und von v. Pechmann über die Aminomethandisulfosä
bestätigt wurde [4]). Vf. hat selbst neuerdings [5]) durch Einw. von H
auf die *β*-Aminoindole Diazoverbb. wahrscheinlich folgender Strukt
$C_6H_4<{}^{CN_2}_{N}>C.R$, erhalten. Wenn man die Konstitutionsformeln
Aminoverbb., welche imstande sind, Diazoderivate zu liefern, miteinan
vergleicht, so kommt man zu dem Schlusse, daß sie alle die Grup
NH_2.CH. oder NH_2.C. enthalten, welche mit einem Paare von Ato
verkettet sind, die eine mehrfache Bindung enthalten:



Bsch

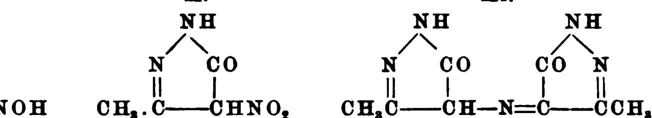
M. Betti. Über den Bisdiazoacetessigester [6]). — Durch die na
stehenden Versuche wurde die früher [7]) für *Bisdiazoacetessige*
(CH_3.CO)($COOC_2H_5$)CH.N:N.N:N.CH.($COOC_2H_5$)(CO.CH_3),
genommene Konstitution bestätigt. Die mit Doppelbindung verbunde
N-Atome (–N:N–) können durch Hydrolyse bzw. Red. aufgespal
werden, so daß es nicht möglich sein dürfte, aus dieser Verb. ei
Tetrazokörper ohne organische Radikale zu erhalten.

Experimenteller Teil, ausgeführt in Gemeinschaft mit E. Nicc
I. *Hydrolyse des Bisdiazoacetessigesters*. Man kocht 5 g des Esters
100 ccm W., das mit einigen Tropfen HCl bzw. H_2SO_4 angesäuert wu
Hierbei spaltet sich der Ester vermutlich in *Nitrosoacetessigester*, C
.CO.CH(NO)$COOC_2H_5$, welcher sich weiter in Stickoxyde, A., C
Aceton, Essigsäure und andere Prodd. zers. und in einen Körper CH_3
.CH($COOC_2H_5$)N:N.NH_2 übergeht, der in A. und eine *einbasische Sä*
$C_4H_5O_2N_3$, zerfällt. Letztere kristallisiert aus A. in gelben Kristall
Smp. 230° unter Zers. In W. bei längerem Kochen l. und daraus
1 Mol. Kristallwasser kristallisierend, das bei 130° wieder abgespalten w
Sublimiert in gelben Nadeln. Färbt sich mit Alkalien scharlachrot,
$FeCl_3$ rot. Dieser Verb. kommt ihrem Verhalten und dem ihres
Salzes nach in Analogie mit dem Isonitrosomethylphenylpyrazolon
Knorr [8]) die Konstitution eines *Isonitrosopyrazolons* (Formel I) zu.
Salz, $C_4H_4O_2N_3Na$. Feine, goldgelbe Kristalle. Über 250° tritt Z

---

[1]) Ber. 37, 2080—2081. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3])
31, 2489; JB. f. 1898, S. 1533. — [4]) Ber. 28, 2374; JB. f. 1895, S. 1494.
[5]) Accad. dei Lincei Rend. 13, 258. — [6]) Gazz. chim. ital. 34, I, 179—194.
[7]) Daselbst 32, II, 146. — [8]) Ann. Chem. 238, 185; JB. f. 1887, S. 1696 ff.

lprod. der Säure, $C_4H_4(C_6H_5CO)O_2N_3$, lange Nadeln, Smp. ° unter Zers. — II. *Oxydation mit* HNO_3. Zu der wäss. der gelben Verb. fügt man unter Rühren 2 ccm konz. HNO_3. eine Verb. abscheiden, die aus Eisessig in weißen glänzenden halten wird von der Formel $C_4H_5O_3N_3$ (Formel II). Smp. I. *Red. mit H in statu nascendi.* Durch Red. entsteht aus *somethylpyrazolon* die entsprechende *Aminbase*, die sich aber alsbald zu einer färbenden Substanz vom Typus der *Purpur-* delt. Das *NH_4-Salz* derselben bildet violettschwarze Nadeln icht in die freie Säure $C_8H_9O_2N_5$ über, der aus Analogie *azonsäure* von Knorr (l. c.) wohl Formel III zukommt.



s Prod. der Hydrolyse von Bisdiazoacetessigester aus Methyl- Methylpyrazolon wird in verd. HCl-Lsg. tropfenweise mit . unter Kühlung versetzt. Das dabei in Übereinstimmung gaben von Curtius[1]) gewonnene *Oximidprod.*, $C_4H_5O_2N_3$, ist identisch mit dem bei der Hydrolyse des Bisdiazoacet- ntstehenden Prod. Auf Grund der Bildung von Isonitroso- olon könnte aber auch der als Bisdiazoacetessigester an- n Verb. die Formel $(COOC_2H_5)C(:NOH)C(CH_3):N.N:C$ $OH)(COOC_2H_5)$ zukommen. Im Einklang mit beiden Formeln dung eines *Dibenzoylprod.*, $C_{12}H_{16}O_6N_4(C_6H_5CO)_2$. Gelbe np. 150°. Doch spricht für die Formel eines Bisdiazoacet- ußer seiner Synthese und seinem Verhalten vor allem die s *Monoacetylprod.*, $C_{12}H_{17}O_6N_4(CH_3CO)$, Oktaëder aus A., und seine Red. mit Zn und Essigsäure. Dabei entsteht das l dargestellte *Acetat des α-Aminoacetessigesters*, $CH_3.CO$ $CH_3.COOH)COOC_2H_5$, glänzende Nadeln, Smp. 134°, ng aus einer Verb. $(COOC_2H_5)C(:NOH)C(CH_3):N.N:C$ $OH)(COO_2H_5)$ nicht leicht zu erklären wäre. *Bsch.*

ti. Über die Diazotierung des Hydrazins. II. Mitteilung[2]). zwischen Acetessigester, HNO_2 und Hydrazinsulfat verläuft und zwar hängt der Verlauf ab von der Ggw. von freier *xperimentelles.* I. Fügt man zu 13 g Acetessigester in etwas n-NaOH unter Schütteln und Kühlung, dann 6,9 g $NaNO_2$, nn, *anstatt sofort Säure zuzugeben*, *die alkalische Fl. etwa hen*, setzt darauf tropfenweise 200 ccm n-HCl und gleich- ltgesättigte Lsg. von 6,5 g Hydrazinsulfat hinzu, so entsteht her erhaltenen Bisdiazoacetessigesters, $CH_3CO.CH(COOC_2H_5)$ $COOC_2H_5)CH.CO.CH_3$, das *Bisdiazoaceton*, $CH_3CO.CH_2N$ $H_2CO.CH_3$. Lange gelbe Nadeln aus A., farblos unter ge- sublimierend. Smp. 228° unter Zers. *Na-Salz*, CH_3 N.N:NCHNaCO.CH_3. Kriställchen aus A., die beim Er-

Chem. [2] 50, 512; JB. f. 1894, S. 1966. — [2]) Gazz. chim. ital. 12; vgl. auch 32, II, 146.

wärmen sich zers. *Dibenzoylprod.*, $CH_3CO.CH(C_6H_5CO)N_4CH(C$ $CO.CH_3$. Lange Nadeln aus A. Smp. 170°. *Bisdiazoaceton* g sehr verd. heißer HCl behandelt, neben *Nitrosoaceton* und *Ac* trächtliche Mengen *Methylglyoxim*, $CH_3C(:NOH)CH:NOH$. Fa Kristalle. Smp. etwa 150°. — II. Fügt man zu 13 g Acetessigeste $NaNO_2$ in 30 ccm W., darauf tropfenweise unter Kühlung die z des Esters nötige Menge 20%ige NaOH, dann bis zum Versch der Gelbfärbung 10%ige HCl, ferner noch etwa 50 ccm n-H gibt nach etwa 1 Std. 6,5 g Hydrazinsulfat in kalt gesättigter Lsg so entsteht neben Bisdiazoacetessigester (etwa 1/4 des Reaktio der Hauptsache nach der *Azodiazobisacetessigester*, $CH_3COCH(CO$ $N:N.N:C(CH_3)(CH_2COOC_2H_5)$. Aus sd. Bzl., in dem der B acetessigester unl. ist, und aus verd. A. gelbliche rhomboëdrische Smp. 140° unter Zers. Mit HCl entsteht als Spaltungsprod., w Bisdiazoacetessigester, das *Isonitrosomethylpyrazolon*, $C_4H_5O_2N_3$ 230°, Letzteres entsteht auch direkt aus Acetessigester, d. Hydrazin wirkt nur auf die Carbonyl- und Carboxäthylgrup Nitrosoacetessigesters und nicht auf seine Nitrosogruppe, wenn der Einw. des Hydrazins die saure Rk. peinlichst vermeidet.

Phosphor-, Arsenverbindungen. Metallorganis Verbindungen.

V. Auger und M. Billy. Einwirkung der Organomag lösungen auf die Halogenderivate des Phosphors, Arsens un mons[1]). — Vff. erhielten bei der Einw. von P_2J_4 auf eine äth. I Methylmagnesiumjodid in der Hauptsache *Tetramethylphosphoni* PCl_3 wirkt auf Methylmagnesiumjodid sehr heftig ein, so daß bei — 20° vorgenommen werden muß. Sie verläuft nach der Gle $3PCl_3 + 4MgJCH_3 = P_2J_4 + 4MgCl_2 + P(CH_3)_4Cl$. Bei d dation des Rohprod. mit HNO_3 und $NaNO_2$ wurde ein *Tetr phosphoniumperjodid*, $(CH_3)_4PJ{=}J_2$, erhalten. Die Einw. vo auf Methylmagnesiumbromid bei — 30° ergab nach der Oxyd der Hauptsache Natriumdimethylphosphinat und daneben mono phosphinige Säure und etwas Trimethylphosphinoxyd. Auch P selbst wirkt auf die Organomagnesiumlsgg. ein. Bei der Ei $AsCl_3$ auf Äthylmagnesiumbromid bildet sich in der Hauptsac *methylarsinoxyd* und daneben die Verbb. $C_2H_5AsCl_2$ und $(C_2H$ und geringe Mengen von mono- und diäthylarsiniger Säure. Einw. von $SbCl_3$ auf Äthylmagnesiumbromid bei — 18° konnte Bildung von $SbBr_3$, $C_2H_5SbCl_2$ und $C_2H_5SbBr_2$ nachgewiesen Das daraus durch Behandeln mit KJ gewonnene *Äthylantim* $C_2H_5SbJ_2$, bildet goldgelbe Blättchen, Smp. 43°, zers. sich geg

V. Auger. Neue Darstellungsmethode organischer Phos bindungen[2]). — Vf. zieht die Existenz eines dreibasischen Sa phosphorigen Säure in Zweifel, da es ihm nicht gelang, das von Zi

---

[1]) Compt. rend. **139**, 597—599. — [2]) Daselbst, S. 639—641.

hriebene PO_3Na_3 darzustellen, an dessen Stelle er PO_3Na_2H h mit Hilfe der Einw. von CH_3S auf die Phosphite und e in Ggw. von überschüssigem Alkali eine oder mehrere in das Mol. der phosphorigen Säure einzuführen, gelang en erhielt er durch Behandeln der durch Lsg. von weißem OH bei 0° dargestellten rotbraunen P-Lsg. von Michaelis mit Jodalkylen *Phosphine* von der allgemeinen Formel *phinsuboxyde* von der Formel $(RP)_nO$ und Derivate der *Säure.* Auch die Brom- und Chloralkyle reagieren mit n P-Lsg. ebenso wie die Jodalkyle. *Wt.*

er. Einwirkung der Halogenderivate der drei- und fünf- alloide auf die Halogenalkylverbindungen [2]). — Das Phos- J_4, reagiert bei 180 bis 210° mit den Chlor-, Brom- und nter Bildung eines Gemisches von *Perjodiden der Mono-, lkylphosphinverbb.*, RPX_4, R_2PX_3, R_3PX_2. Bei der An- Verhältnisses 3 RJ zu 1 P_2J_4 erhielt Vf. mit CH_3J, $_3H_5J$ in der Hauptsache das *Dialkylphosphinsalz.* Wurde s Jodalkyls vermindert, so steigerte sich die Ausbeute an z, ohne daß es aber möglich war, die Bildung des Di- und hinsalzes ganz zu verhindern. Mit Hilfe von $AsCl_3$ in se eine Arsinverb. zu erhalten, gelang nicht. $SbCl_3$ reagiert 0 bis 160° mit C_2H_5J unter Bildung von SbJ_3, C_2H_5Cl eringen Menge einer Äthylantimonverb. $BiCl_3$ endlich Behandeln mit C_2H_5J mit demselben nur das Halogen dung von BiJ_3 und C_2H_5Cl. *Wt.*

tus Edward Dixon. Gewisse organische Phosphor- [3]). — Vf. stellte Additionsverbb. von Anilin, p-Toluidin, n und Benzylanilin mit Phosphortrithiocyanat und Phos- yanat dar. *Phosphortrithiocyanat*, $P(CNS)_3$, aus PCl_3 mit llgelbes Öl, $Sdp._{15}$ 163°, gibt mit Anilin die beiden *Addi-* $(CNS)_3 . C_6H_5NH_2$, weißes Pulver, Smp. 116 bis 117° $P(CNS)_3$, $3\,C_6H_5NH_2$, gelbes Pulver, ll. in A. und Ä., Smp. bis 69°, gibt beim Erhitzen mit W. H_2S, CNSH, PO_3H_3, Phenylthioharnstoff. *Phosphoryltrithiocyanat*, $PO(CNS)_3$, it NH_4CNS, hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl, $Sdp._{21}$), liefert mit Anilin die beiden *Additionsprodd.* $PO(CNS)_3$ weißes Pulver, Smp. 120 bis 121° (korr.), und $PO(CNS)_3$ gelbes Pulver, schm. von 89 bis 97°, gibt beim Erhitzen H, PO_4H_3 und Phenylthioharnstoff, nebst Spuren von H_2S *Additionsverb. mit p-Toluidin*, $PO(CNS)_3 . 3\,C_6H_4{-}CH_3$ elbes Harz, Smp. 95 bis 100°, gibt beim Kochen mit W. H_3, H_2S, p-Toluidin und p-Tolylthioharnstoff. *Additions- aphtylamin*, $PO(CNS)_3 . 3\,C_{10}H_7NH_2$, hellgelbes, bei 119 schäumendes Pulver, gibt beim Kochen mit W. CNSH, α-Naphtylthioharnstoff. *Additionsverb. mit Benzylanilin*, $_6H_5CH_2(NHC_6H_5)$, kleine, weiße Kristalle, Smp. 137 bis

, 290. — [2]) Compt. rend. **139**, 671—672. — [3]) Chem. Soc. J.

138° (unkorr.), liefert beim Erwärmen mit KOH Benzylanilin CNSH. Wi

A. J. Patten und E. B. Hart. Die Natur der in der Weizenk hauptsächlich vorkommenden Phosphorverbindung[1]). — Die in *Weizenkleie* vorkommende Phosphorverb. ist ein *Mg—Ca—K-Salz* ei *organischen Phosphorsäure* von der Formel $C_2H_8P_2O_9$, welche wa scheinlich mit der *Anhydroxymethylendiphosphorsäure*, $O[CH_2-O$ $(OH)_2]_2$, von Posternak identisch ist. Dieselbe bildet eine dicke, h braune, durchsichtige Fl., l. in W. und A., unl. in Ä., Bzl., Chlf.; sie eine vierbasische Säure und bildet normale und saure Salze. Beim hitzen mit konz. Mineralsäuren spaltet sie sich in Inosit und Phosph säure. Die Alkalisalze sind in W. ll., das Ca- und Cu-Salz ziemlic und das Ba- und Sr-Salz schwerl. in W. Wi

C. Marie. Beitrag zur Kenntnis der Keton- und Aldehydderiv der Phosphorsäuren[2]). — Vf. untersuchte die Einw. von Aceton, Meth äthylketon, Diäthylketon, Methylpropylenketon, Acetophenon und Ben phenon auf die unterphosphorige Säure, deren Smp. zu 26,5° bestim wurde. Bei der Einw. von Aceton auf die unterphosphorige Sä wurden die 3 Säuren: $(C_3H_6O)_2PO_2H_3$, $(C_3H_6O)PO_2H_3$ und $(C_3H_6$ PO_3H_3 erhalten. *Dioxyisopropylunterphosphorige Säure,* $(C_3H_6O)_2PO_2$ trikline Kristalle, l. in W., A. und Chlf., fast unl. in Ä., unl. in C Smp. 185° unter Zers. *Na-Salz*, $C_6H_{14}O_4PNa . 3H_2O$, weiße, faser Kristallmasse, ziemlich l. in A. *Pb-Salz*, $(C_6H_{14}O_4P)_2Pb . 2H_2O$, ha Kristalle, unl. in A. *Ag-Salz*, $C_6H_{14}O_4PAg$, große, farblose Nade La-Salz, $(C_6H_{14}O_4P)_6La_2$, kristallinisches Pulver. *Diacetylverb.*, C_6H $(OC_2H_3O)_2PO_2H$, Smp. 171°. *Dibenzoylverb.*, $C_6H_{12}(OC_6H_5CO)_2PO_2$ unl. in W., ll. in A. und Aceton, wl. in Bzl., Smp. 195 bis 196°. *thylester*, $(C_3H_6O)_2PO_2H_2CH_3$, farblose Kristalle, Smp. 92°. *Äthyles* Smp. 95°. *Oxyisopropylunterphosphorige Säure*, $(C_3H_6O)PO_2H_3$, äuße hygroskopische Kristalle, l. in A., fast unl. in Ä., Smp. 52°. *Pb-Sa* $[(C_3H_6O)PO_2H_2]_2Pb$, kleine, strahlenförmig angeordnete Kristalle, sll. W., l. in verd. A., fast unl. in absolutem A. *Ni-Salz*, $[(C_3H_6O)PO_2H$ $Ni . 4H_2O$, mikrokristallinischer, hellgrüner Niederschlag. *Co-Sa* $[(C_3H_6O)PO_2H_2]_2Co . 4H_2O$, seideglänzende, rosenrote Kristallbüsch *Cu-Salz*, $[(C_3H_6O)PO_2H_2]_2Cu . H_2O$, hellblaue Masse. *Ag-Sa* $(C_3H_6O)PO_2H_2Ag$, zers. sich im trockenen Zustande sofort, selbst Dunkeln. *Methylester*, $(C_3H_6O)PO_2H_2CH_3$, farblose Fl., oxydiert si schnell an der Luft. *Äthylester* gleicht dem Methylester. *Oxyisoprop phosphinsäure*, $(C_3H_6O)PO_3H_3$, große Kristalle, ll. in W. und A., u in Ä., Chlf., CS_2, wl. in Aceton, Smp. 175°. *Neutrales Na-Salz*, $(C_3H_6$ $PO_3HNa_2 . 4H_2O$, verworrene Kristallmasse. *Saures Na-Salz*, $(C_3H_6$ $PO_3H_2Na . 6H_2O$, kristallinische Masse. *Pb-Salz*, $(C_3H_6O)PO_3H$ mikrokristallinische Masse, sehr wl. in W. *Saures Cu-Salz*, $[(C_3H_6$ $PO_3H_2]_2Cu$, hellblaue Blättchen. *Neutrales Cu-Salz*, $(C_3H_6O)PO_3H$ blaues Pulver, unl. in W. *Ag-Salz*, $(C_3H_6O)PO_3HAg_2$, weißer, krist linischer, beständiger Niederschlag. *Methylester*, $(C_3H_6O)PO_3H(CH_3$ schöne, farblose Kristalle, Smp. 76°. *Äthylester*, Smp. 14 bis 15°, Sdp

---

[1]) Chem. News 90, 112—114. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 3, 335—43 Compt. rend. 138, 1707—1709.

Benzoylverb., $(C_3H_6O)(C_6H_5CO)PO_3H_2$, schöne Nadeln, ...W., ll. in A., swl. in Ä., Smp. 102°. *Methyläthylcarbinol...ge Säure,* $(CH_3COC_2H_5)PO_2H_3$, durch Einw. von PO_2H_3 ...lketon, stark hygroskopischer, farbloser, nicht kristalli... *Pb-Salz,* $[(C_4H_8O)PO_2H_2]_2Pb$, strahlige Kristallmasse. ...$_8O)PO_2H_2]_2Cu . 4H_2O$, strahlige Kristallmasse. *Ag-Salz,* ...Ag, weißer Niederschlag. *Methyläthylcarbinolphosphor-* ...$C_2H_5)PO_3H_3$, durch Oxydation der vorigen Säure, feine ...n W. und A., wl. in Chlf., unl. in Ä., Smp. 158 bis 159°. ...$C_4H_8O)(C_6H_5CO)PO_3H_3$, kristallisiert nicht. *Methylpro-...rphosphorige Säure,* $(CH_3{-}CO{-}C_3H_7)PO_2H_3$, durch Einw. ... Methylpropylketon, sehr hygroskopischer, farbloser, nicht ...er Sirup. *Pb-Salz,* $[(C_5H_{10}O)PO_2H_2]_2Pb$, harte Krusten. ...*rbinolphosphinsäure*, $(CH_3{-}CO{-}C_3H_7)PO_3H_3$, durch ... vorigen Säure, Smp. 139 bis 140°. *Diäthylcarbinolunter-...ure*, $(C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5)PO_2H_3$, aus PO_2H_3 und Diäthyl-... kristallisierender, hygroskopischer Sirup. *Pb-Salz,* ...$_2)_2Pb$, harte Kristallmassen, l. in W. und A. *Diäthyl-...nsäure*, $(C_2H_5COC_2H_5)PO_3H_3$, l. in W. und A., unl. in ...l., Smp. 108°. *Phenylmethylcarbinolunterphosphorige Säure,* ...PO_2H_3, aus Acetophenon und PO_2H_3, feine Blättchen, ...in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in P.Ä., Smp. 85°. *Pb-Salz,* ...$)PO_2H_2]_2Pb$, unl. in W., wl. in A. *Phenylmethylcarbinol-...* $(CH_3COC_6H_5)PO_3H_3$, l. in W., A. und sd. Ä., unl. in ..., Smp. 170°. *Diphenylcarbinolunterphosphorige Säure,* ...$)PO_2H_3$, aus Benzophenon und PO_2H_3, leichte Blättchen, ...p. 150 bis 151°. *Diphenylcarbinolphosphinsäure*, $(C_6H_5$ ...$_3$, Smp. 184 bis 185°. Im weiteren stellte Vf. die Oxy-...aleryl- und Oxybenzylphosphinsäuren einmal durch direkte ...von PO_3H_3 mit den Aldehyden und ferner auch durch ... entsprechenden Phosphinsäuren dar. *Oxyäthylphosphin-...* ...$O)PO_3H_3$, zerfließliche Masse, Smp. 82°. *Oxyisovaleryl-...* Blättchen, Smp. 191°. *Oxybenzylphosphinsäure*, $(C_6H_5$ ... glänzende Blättchen, Smp. 108°. *Ag-Salz,* (C_6H_5CHO) ...ßer Niederschlag. *Methylester,* $(C_6H_5CHO)PO_3H(CH_3)_2$, ...*nzoylverb.*, $C_6H_5CH(OC_6H_5CO)PO_3H_2$, Nadeln, Smp. 93°. ...lte Vf. noch folgende gemischte Aldehyd- und Keton-...*ure* $[CH_2(OH){-}, C_6H_5CH(OH){-}]PO_2H$, aus Benzaldehyd ...$O_2H_3$, kleine, durchsichtige Kristalle, l. in W. und A., unl. ...f., Smp. 154°. *Säure* $[C_6H_5CH(OH){-}, C_4H_9CH(OH){-}]$. ...ovaleraldehyd und $(C_6H_5CHO)PO_2H_3$, kleine Kristalle, ...205°. *Säure* $[C(CH_3)_2OH{-}, C_6H_5CH(OH){-}]PO_2H$, aus ... und $(C_6H_5CHO)PO_2H_3$, glänzende Blättchen, l. in W. ...in Chlf. und Bzl., Smp. 182°. *Säure* $[C(CH_3)_2OH{-}$, ...$-]PO_2H$, aus Önanthylaldehyd und $(CH_3)_2COPO_2H_3$, ...chen, Smp. 131°. *Säure* $[C({-}CH_3, {-}C_2H_5)OH{-}, C_6H_{13}CH$ ...Smp. 147°. *Säure* $[C({-}CH_3, {-}C_6H_5)OH{-}, CH_3CH(OH){-}]$ ...ylaldehyd und $(CH_3COC_6H_5)PO_2H_3$, sll. in A., fast unl. ...lf., Smp. 192°. *Säure* $[C(C_2H_5)_2OH{-}, C_6H_5CH(OH){-}]$ ...nzaldehyd und $(C_2H_5)_2COPO_2H_3$, glänzende Blättchen, l.

in A., wl. in W., unl. in Ä., Chlf., Bzl., Smp. 192°. *Säure* $-C_3H_7)OH-$, $C_6H_5CH(OH)-]PO_2H$, aus Benzaldehyd und (CH PO_2H_3, l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Smp. 170°. *Säure* OH–, $CH_3CH(OH)-]PO_2H$, aus Paraldehyd und (CH_3COC l. in A. und in Ä., Chlf., Bzl., Smp. 132°. Schließlich verö Vf. noch 2 Methoden zu Bestimmung des P in den organisch welche auf ihrer Oxydation einmal mit $KMnO_4$ und HNO_3 und mit H_2SO_4 und HNO_3 basieren.

V. Auger. Über das Methylarsen [1]). — Vf. erhielt *Me* CH_3As, durch Kochen von Na-Methylarsinat und Na-Hypopho H_2SO_4, hellgelbes, knoblauchartig riechendes Öl, nicht mischba wl. in A., ziemlich l. in sd. Essigsäure, Sdp.$_{15}$ 190°. Es wir Alkalien nicht angegriffen, löst sich in konz. H_2SO_4 unter Bil Methylarsinoxyd und SO_2, oxydiert sich an der Luft und in polymerisiert sich in Berührung mit HCl und wird durch methylarsiniger Säure oxydiert. Mit den Halogenen bildet allgemeinen Formel CH_3AsX_2 entsprechenden Halogenverbb., CH_3J liefert es die beiden Verbb. CH_3AsJ_2 und $(CH_3)_4As$ durch Behandeln mit Bzl. getrennt werden. Das *polymere M* entsteht, wenn man die Red. der methylarsinigen Säure an H_2SO_4 mit HCl vornimmt; schwarzbraunes Pulver, unlöslic üblichen Lösungsmitteln, wird durch HNO_3 zu methylarsini oxydiert, verhält sich gegen CH_3J wie die fl. Verb. und gi trockenen Destillation nach der Gleichung: $(CH_3As)_3 = As(CH$ Trimethylarsen und Arsen. *Äthylarsen*, aus äthylarsiniger Säu Öl, polymerisiert sich viel schwerer wie die Methylverb.

A. Astruc und E. Baud. Thermochemie und Acidim monomethylarsinigen Säure [2]). — Vff. bestimmten die *Bildungs-sungswärmen* des *Mono- und Dinatriumsalzes der monomethy Säure*. Sie fanden ferner, daß die *monomethylarsinige Säure* ge anthin A, Orange III, Phenolphtaleïn, Rosolsäure, Lackmustin Poirrierblau sauer reagiert. Gegen Helianthin und Phenolphtal sich ihre saure Rk. nur wenig deutlich bemerkbar, dagegen die *monomethylarsinige Säure* Rosolsäure und Lackmustinkt über als eine einbasische, Poirrierblau gegenüber als eine zw Säure. Das Mononatriumsalz verhält sich Poirrierblau gegenü den anderen Indicatoren gegenüber neutral, und das Dina Poirrierblau gegenüber neutral und den anderen Indicatoren alkalisch. In Ggw. von Lackmus oder Rosolsäure erfordert natriumsalz zu seiner Neutralisation 1 Mol. einbasische Säure.

E. Baud. Über die dimethylpyroarsinige Säure [3]). — methylarsinige Säure, $AsO(-CH_3, -OH, -OH)$, geht beim Erh 130 bis 140° in einem H-Strome unter Verlust von $^1/_2$ Mol. *dimethylpyroarsinige Säure*, $(CH_3-, HO-)AsO-O-AsO(-CH$ über. Dieselbe gibt in Berührung mit W. wieder die ursp Säure und zers. sich beim Erhitzen in einem H-Strome auf 17 in As_2O_3 und Methylalkohol. Beim Erhitzen des Mononatr

[1]) Compt. rend. 138, 1705—1707; vgl. JB. f. 1903, S. 1096. — rend. 139, 213—215. — [3]) Daselbst, S. 411—413.

hylarsinigen Säure entstand das *Na-Salz der dimethylpyro-re*, (CH_3—, NaO—)AsO—O—AsO(—CH_3—ONa), welches auch $)_3$ beim Erhitzen des Dinatriumsalzes der monomethylarsi-n einem CO_2-Strome auf 140° gebildet wird. *Wt.*

awidzki. Über den amphoteren Charakter der Kakodyl-e Dissoziationskonstante der *Kakodylsäure* als Base, welche s dem Betrage der Hydrolyse ihrer Salze bei 0° fälschlich 2,0 . 1,2 . 10^{-14} = 3,84 . 10^{-13} berechnet worden war, be-n Wirklichkeit zu K_{OH} = 32,0 . 0,13 . 10^{-14} = 4,15 . 10^{-14}. rden aber die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchung keiner Weise berührt. Vf. fügt zu den früher (l. c.) von en Schlüssen noch diesen hinzu, daß die „Pseudosäuren" basen" nur einen Spezialfall der „amphoteren Elektrolyte" *Wt.*

widzki. Über die basischen Eigenschaften der Kakodyl-s Harnstoffs[3]). — Im Hinblick auf die von A. Hantzsch[4]) teilungen über die *Kakodylsäure*[5]) geübte Kritik veröffent-Reihe von Tatsachen, auf Grund deren er zu dem Schlusse die basische Natur der *Kakodylsäure* durch ihr Vermögen, Hydroxylionen abzuspalten, bedingt wird. *Wt.*

ic Stanley Kipping. Organische Siliciumderivate. Dar-Alkylsiliciumchloriden[6]). — Bei der Einw. von $SiCl_4$ auf umjodid in äth. Lsg. erhält man ein Gemisch von *Äthyl-rid*, *Diäthylsiliciumdichlorid*, *Triäthylsiliciumchlorid* und *thyl*. Bei der Einw. mol. Mengen von Äthylmagnesium-$SiCl_4$ in äth. Lsg. aufeinander entsteht in der Haupt-*iciumtrichlorid*, während die Di- und Triäthylverbb. sich gen Mengen bilden. Bei der Einw. von Äthylsiliciumtri-Phenylmagnesiumbromid in äth. Lsg. bildet sich *Phenyl-ichlorid*, rauchende Fl., Sdp. 228 bis 230°, zers. sich mit dung von *Silicoketon*, C_6H_5—SiO—C_2H_5. Phenyläthyl-rid wirkt auf Propylmagnesiumbromid in äth. Lsg. unter *Phenyläthylpropylsiliciumchlorid* ein, farblose Fl., Sdp. un- *Wt.*

ffer und K. Schnurmann. Beitrag zur Darstellung nd Arylzinnverbindungen[7]). — Vff. beschreiben die Darst. *ylzinn*, *Tetraphenylzinn* und *Tribenzylzinnchlorid*. *Tetra-*rst. durch Behandeln einer Lsg. von 20 g Bromäthyl in absolutem Ä. mit 4,5 g Mg-Band, 1 stündiges Kochen der tetrabromid versetzten Lsg., Zers. der erkalteten Masse erd. HCl und Fraktionieren der äth. Lsg. Sdp. 175 bis *henylzinn*, Darst. durch Behandeln einer mit 3 g Mg-Band solut äth. Lsg. von 20 g Brombenzol mit 5 g $SnCl_4$, Zers. ch 2 stündigem Kochen mit W. und verd. HCl und Um-

———

, 153—154; vgl. auch diesen JB., S. 293—295. — [2]) Ber. 36, 03, S. 1097. — [3]) Ber. 37, 2289—2298. — [4]) Daselbst, S. 1076; B., S. 293. — [5]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1097 und das vorangehende Chem. News 89, 81. — [7]) Ber. 37, 319—322; vgl. JB. f. 1903,

kristallisieren der hierbei ausfallenden Verb. aus Pyridin, farblose, glä zende, prismatische Nadeln, Smp. 220°. *Tribenzylzinnchlorid*, (C_6 $-CH_2)_3SnCl$, Darst. durch Behandeln einer mit Eis gekühlten äth. L von 20 g Benzylchlorid und 3 g Mg mit $SnCl_4$, Zers. der Masse na 1 tägigem Stehen mit W. und verd. HCl und Umkristallisieren der a der äth. Lsg. sich ausscheidenden Verb. aus Ligroin, glänzende, wei Nadeln, sll. in Pyridin, Aceton, Bzl., Ä., Chlf. und CS_2, schwerl. in l groin und absolutem A., unl. in W., Smp. 127 bis 137°, geht be Kochen mit Ammoniak oder Soda wahrscheinlich in die Verb. (C_6 $-CH_2)_3SnOH$ über. Schließlich fanden Vff., daß bei der Einw. v $SbCl_5$ auf Äthylmagnesiumjodid nach der Gleichung: $SbCl_5 + 3C_2$ $MgJ = Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + 3MgClJ$ unter anderem *Triäthylantimo chlorid* entsteht. *Wt.*

P. Pfeiffer. Über Monomethylzinnverbindungen III. (In G meinschaft mit Ida Heller[1]). — Im Anschluß an seine früheren A beiten über Monomethylzinnverbb.[2]) berichtet Vf. über 2 neue einfac Bildungsweisen des schon von ihm beschriebenen *Monomethylzinnjodi* CH_3SnJ_3. Man erhält dasselbe einmal durch 4 stündiges Erhitzen v 3,5 g SnJ_2 mit der doppelt mol. Menge CH_3J im geschlossenen Roh auf 160°, Extrahieren des Prod. mit absolutem Ä. und Umkristallisier der beim Verdunsten des Ä. hinterbleibenden Verb. aus Ligroin. Lan gelbe, durchsichtige Prismen, Smp. 85°. Ferner entsteht es be 2 stündigen Kochen einer mit 20 g SnJ_4 versetzten Lsg. von 19 g CH und 2,8 g Mg in absolutem Ä. und Zers. des Prod. mit W. und ve HCl. Aus der wäss. Lsg. wird durch Ä. das *Monomethylzinnjodid*, a der äth. Lsg. *Trimethylzinnjodid*, Sdp. 160 bis 170°, gewonnen. *Wt.*

W. J. Pope und S. J. Peachey. Darstellung von Tetraalkylde vaten des Stannimethans[3]). — Vff. fanden, daß die Magnesiumalk jodide, -bromide und -chloride auf Stannichlorid und die Mono-, l und Trialkylstannimethane unter Bildung der korrespondierend Tetraalkylstannimethane einwirken, welche nach dem Behandeln d Prodd. mit W. durch fraktionierte Dest. in äth. Lsg. leicht rein erhalt werden. *Tetraäthylstannimethan*, $Sn(C_2H_5)_4$, aus Äthylmagnesiumbrom und $SnCl_4$, $Sdp._{758}$ 180 bis 181°. *Dimethyldiäthylstannimethan*, Sn(CH $(C_2H_5)_2$, aus Methylmagnesiumjodid und Diäthylstannimethylenchlo oder aus Äthylmagnesiumbromid und Dimethylstannimethylenchlor farblose Fl. *Trimethyläthylstannimethan*, $Sn(CH_3)_3(C_2H_5)$, aus T methylstannimethylbromid, $Sdp._{758}$ 107 bis 108°. *Trimethylpropylstan methan*, farblose Fl., $Sdp._{764}$ 129°. *Triäthylpropylstannimethan*, Sdp 195°. *Dimethyläthylpropylstannimethan*, $Sdp._{762}$ 153°. *Methyläthyl propylstannimethan*, farblose Fl., $Sdp._{758}$ 183 bis 184°. *Tetraphen stannimethan*, $Sn(C_6H_5)_4$, aus Phenylmagnesiumbromid und $SnCl_4$. l

R. J. Meyer u. A. Bertheim. Alkylverbindungen des Thalliur (I. Mitteilung[4]). — Vff. stellten Dialkylthalliumverbb. vermittelst d Grignardschen Rk. durch Einw. der Magnesiumalkylhaloide auf Th liumchlorid gemäß der Gleichung: $TlCl_3 + 2MgRCl = Tl(R)_2$ $+ 2MgCl_2$ dar. *Thalliumdimethylbromid*, $Tl(CH_3)_2Br$, rein wei

---

[1]) Ber. 37, 4618—4620. — [2]) Ber. 36, 1054, 3027; JB. f. 1903, S. 1100. [3]) Chem. News 89, 20; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1101. — [4]) Ber. 37, 2051—20

nzende, oberhalb 275° unter Verpuffung sich zers. Blättchen. *ıdimethyljodid*, $Tl(CH_3)_2J$, aus der Mutterlauge des Bromids illung mit JK erhalten, rein silberweiße, bei 264 bis 266° sich ttchen. *Thalliumdimethylsulfhydrat*, $Tl(CH_3)_2SH$, durch Be- der ammoniakalischen Lsg. des Bromids mit gelbem Schwefel- m, weißes Pulver. *Thalliumdimethylchlorid*, $Tl(CH_3)_2Cl$, glän- ße, schimmernde, oberhalb 280° sich zers. Blättchen. *Thal- ıylchlorid*, $Tl(C_2H_5)_2Cl$, gleicht der entsprechenden Methylverb. Stücken, zers. sich bei 205 bis 206°. *Thalliumdiäthyljodid*, $)_2J$, sehr schwerl. in W., A. und Ammoniak, zers. sich bei 185 . *Thalliumdiäthylbromid*, $Tl(C_2H_5)_2Br$, zers. sich oberhalb *'halliumdiäthylsulfhydrat*, $Tl(C_2H_5)_2SH$, weißer Niederschlag. *ıdiäthylhydroxyd*, $Tl(C_2H_5)_2OH$, durch Kochen des Jodids mit reitetem Silberoxyd unter Einleiten von Wasserdampf, weiße, ische Masse, schm. bei 127 bis 128°, zers. sich erst bei höherer tur, sll. in W. und A. Die Lsg. reagiert gegen Lackmus sehr alisch, fühlt sich seifig an, zieht CO_2 aus der Luft an und fällt zlsgg. in Form der Hydroxyde. *Thalliumdiäthylcarbonat*, [Tl CO_3, durch Kochen des Jodids mit Silberoxyd unter Luftzu- nzende, bei 204° sich zers. Nadeln. *Thalliumdiäthyldicarbonat*, $_2HCO_3$, durch Sättigen des Carbonats in der Kälte mit CO_2, Kristallpulver. *Thalliumdipropylchlorid*, $Tl(C_3H_7)_2Cl$, silber- e, bei 198 bis 202° sich zers. Blättchen. *Jodid*, zers. sich bei 185°. *Nitrat*, relativ schwerl. *Thalliumdipropylhydroxyd*, Tl)H, wurde bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten. *ıdiphenylbromid*, $Tl(C_6H_5)_2Br$, feine, weiße, oberhalb 270° sich leln aus Pyridin oder alkoh. Ammoniak. Versuche, das Thal- rür, TCl, zu alkylieren, waren bis jetzt erfolglos. Zur Bestim- s Thalliums in den Thalliumdialkylverbb. werden diese mit er HNO_3 zers., die Lsg. auf dem Wasserbade eingedampft, der d unter Zusatz einiger Tropfen SO_2-Lsg. mit W. aufgenommen auf 100 bis 200 ccm verd. Lsg. mit KJ bei 90° gefällt. Das jodür wird nach dem Erkalten auf dem Goochtiegel abgesaugt, r Mischung von 4 Vol. absolutem A. und 1 Vol. W. aus- n, bei 160 bis 170° getrocknet und gewogen. *Wt.*

E. Blaise. Über den vierwertigen Sauerstoff[1]). — Wie Vf. zeigte, enthalten die gemischten *Organomagnesiumverbb.* 1 Mol. ionsäther, und die Beständigkeit dieser Verbb. beruht auf dem g des Äther-O in den vierwertigen Zustand. Vf. suchte nun itution dieser Oxoniumverbb. aufzuklären und studierte zu dem bei der Einw. von MgJ_2 auf die einfachen und zusammen- Äther entstehenden Verbb. In der gleichen Weise, wie nach nd von Zelinsky Äthyläther auf MgJ_2 einwirkt, verhalten Methylamyläther und Amylanisoläther gegen MgJ_2. Es aber hier keine kristallisierten Verbb. erhalten werden, wohl Diäthylformal und Essigester mit MgJ_2. Es ergab sich dabei, basische Charakter des O-Atoms mit dem Gew. der mit ihm nen Radikale zunimmt. So verdrängen Amyläther und Methyl-

---

[1]) mpt. rend. 139, 1211—1213. — [2]) Daselbst 132, 839.

amyläther den Äthyläther aus seiner MgJ_2-Verb. Andererse mindert ein am Äther-O hängendes cyklisches Radikal seinen b Charakter, so daß Äthyläther das Anisol verdrängt. In dem formal ist der O stärker basisch wie in dem Äthyläther und Anisol, und Essigester verdrängt auch den Äthyläther. Bei des durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Äthermagnesium haltenen Prod. mit W. bildeten sich C_2H_5J und Benzoësäure-Ät Phenylisocyanat dagegen reagierte nicht mit Äthermagnesiumjo

John Joseph Sudborough, Harrold Hibbert und H. Beard. Additionsverbindungen von wasserfreiem Magnesiu mit organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen [1]. — Einw. von Äthylendibromid in äth. Lsg. auf Bernsteinsäureester von Mg erhielten Vff. eine *Additionsverb. von $MgBr_2$ und Bernst Äthylester* von der Formel $(CH_2COOC_2H_5)_2 . MgBr_2$ in Gesta äußerst hygroskopischen, kristallinischen Masse. Äthyläther, An Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Benzophenon, Brenztraubensäure u zoësäure-Äthylester lieferten ebenfalls Additionsverbb. mit Amine und Nitrite scheinen ebenfalls zur Bildung ähnlicher A verbb. befähigt zu sein, Kohlenwasserstoffe aber nicht.

Bernardo Oddo. Einwirkung von Acetylen auf magnesiumbromid [2]. — Vf. erhielt beim Durchleiten von tr C_2H_2-Gas durch eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid e tylenverb., in welcher nur 1 H-Atom durch das Radikal MgB war. Aus derselben gelang es, synthetisch Acetylenverbb. darz welche die Gruppe —C≡C— am Ende des Mol. enthielten. *Mag monobromacetylen*, HC≡CMgBr, ölige Fl., zers. sich an feuch und entwickelt in Berührung mit W. C_2H_2-Gas. *Pyridinve* ≡CMgBr . $C_5H_5N . (C_2H_5)_2O$, gelber Niederschlag. Bei der Ei Benzaldehyd in äth. Lsg. auf das Magnesiummonobromacety standen 3 Verbb., ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{18}H_{14}$, weiße, perlmut zende Kristalle, schwerl. in A. und Ä.; l. in Ligroin, Bzl. und Smp. 213 bis 214°, ferner der *Äther des Phenylacetylencarbino* ≡C—CH—$C_6H_5)_2O$, gelbe Fl., Sdp.$_{10}$ 155 bis 160°, und eine dies lich zusammengesetzte, eine stark gelbe Fl. darstellende Verb. 196 bis 200°. Bei der Einw. von Benzaldehyd auf die Pyri des Magnesiummonobromacetylens bilden sich nur diese beiden und keine Spur von dem Kohlenwasserstoff.

W. Tschelinzeff. Die Theorie der Grignardschen und eine neue Darstellungsmethode der magnesiumorganischen dungen [3]. — Nach den Untersuchungen des Vfs. kommt dem Ä Grignardschen Rk. die Rolle eines Katalysators zu. Die Rk. danach in zwei Phasen gemäß den Gleichungen: I. R.Hal.

$= R_2O\!<\!\begin{matrix}R\\Hal.\end{matrix}$, II. $\begin{matrix}R\\Hal.\end{matrix}\!>\!R_2O + Mg = R.MgHal. + R_2O$. M

Reihe von Jodüren vom Vf. angestellte Versuche haben weiter erge diese Grignardsche Rk. in allen indifferenten Lösungsmitteln, in Bzl., Toluol, Xylol, in Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, in

[1]) Chem. News 90, 21. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, — [3]) Ber. 37, 4534—4540.

n Terpenkohlenwasserstoffen usw. verlaufen kann, wenn man des Jodürs in diesen Lösungsmitteln mit Mg nur einige Tropfen iären Amins hinzufügt. Die sich hierbei bildenden magnesium- ıen Verbb. fallen in Form weißer Flocken aus, deren Zus. der . MgHal. entspricht. *Wt.*

Tschelinzeff. Über die Analogie zwischen organischen f- und Stickstoffverbindungen [1]). — Ein Vergleich der Einw. gnardschen magnesiumorganischen Verbb. vom Typus RMgX rstoffhaltige Verbb. und die entsprechenden Stickstoffverbb. dem Schlusse, daß eine Analogie zwischen diesen Verbb. be- uß. Vf. fand nun, daß bei der Grignardschen Rk. die ter- nine wirklich die Funktionen der Äther ausüben können. *Wt.*

Tschelinzeff. Die Reaktion der Abspaltung und ihr Um- der Einwirkung des einfachsten sekundären Jodids auf Magne- — Während Grignard anzunehmen scheint, daß bei der Rk. *Mg* und sekundären Jodiden zu einer Hälfte die Fittig- che Rk. stattfindet, während zur anderen sich die entsprechende iische Verb. bildet, fand Vf. bei der Rk. zwischen Isopropyl- d Mg, daß sich ein Gas bildet, welches mit *Br* $CH_3.CHBr$ Smp. 141 bis 142°, liefert, mithin Propylen sein muß. Die ließe sich also ausdrücken: $2\,{}^{CH_3}_{CH_3}\!>\!CHJ + Mg = MgJ_2$ $\geqslant CH + H_2$. Da sich aber in dem frei werdenden Gas auch l Propan als Propylen vorfindet, so ist anzunehmen, daß der beschränktem Umfange frei entweicht, zum größten Teil aber ylen zu Propan reduziert, so daß die Rk. im ganzen zu formu- re: $2\,{}^{CH_3}_{CH_3}\!>\!CHJ + Mg = MgJ_2 + {}^{CH_3}_{CH_2}\!\geqslant\!CH + (CH_3)_2CH_2$. paltungs- und Reduktionsrk. scheint dem Vf. hier keine Neben-, ine Hauptrk. zu sein. *Lw.*

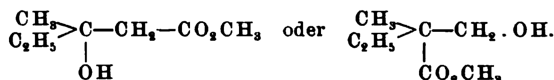
ouveault. Anwendung der Grignardschen Reaktion auf die ther der tertiären Alkohole [3]). — Auch *tertiäres Butyl-* und *rid* liefern mit Mg Mg-organische Verbb., wenn man die Tem- zwischen 5 und 15° hält. Bei höherer Temperatur wird die Rk.: $2\,C_4H_9Cl + Mg = MgCl_2 + C_4H_{10} + C_4H_8$, vorherr- Mit CO_2 reagieren die tertiären Mg-Verbb. normal, Butyl- efert *Pivalinsäure* (Ausbeute 30 Proz.), Amylchlorid *Äthyldi- gsäure* (Ausbeute 60 Proz.). Dagegen liefert die Butylchlorid- mit Ameisensäuremethylester keinen sekundären A., sondern) bis — 15°) etwas *Trimethyläthylaldehyd* (identifiziert durch carbazon, Smp. 192°) und *Trimethyläthylalkohol*, Smp. 48°, mit ormamid nur sehr wenig Trimethyläthylaldehyd. Diäthylform- rt mit dem tertiären Amylmagnesiumchlorid sehr wenig *Tri- ylen* und eine *basische Verb.*, $C_{10}H_{23}N$, Sdp. 165 bis 166°, °. Wahrscheinlich entsteht zuerst ein kompliziertes tertiäres Formel $(CH_3)_2(C_2H_5)C.CH[N(C_2H_5)_2].C(C_2H_5)(CH_3)_2$. *Fa.*

---

r. 37, 2081—2085. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 549—554. — rend. 138, 1108—1110.

A. Kling. Die Einwirkung von Derivaten organischer Magnesiu verbindungen auf Epichlorhydrin [1]). — Vf. stellte fest, daß bei Ein von RMgJ auf Epichlorhydrin, wenn die Rk. in der Kälte vorgenomm und das Reaktionsprod. sogleich mit W. zers. wird, *Glycerinchlorjo hydrin* in guter Ausbeute entsteht, während Jositch [2]) bei Wasserba temperatur das *Monohalogenderivat* eines *tertiären A.* erhalten hat. D Resultat des Vfs. stimmt mit der Erklärung überein, welche Grigna für die von Blaise bei der Einw. von Organomagnesiumverbb. a Äthylenoxyd beobachtete anormale Rk. gibt [3]). Hiernach reagieren organischen Mg-Verbb. bei *niederer Temperatur* auf die inneren Oxy unter einfacher Anlagerung von XH an das Oxyd, *in der Wärme* al unter Bildung von Verbb. R.CHOH.CH_2R bzw. R.CHR.CH_2.O während die Ketone Verbb. der Formel $R_2C(OH)$.R bilden. *Bsch.*

A. Kling. Die Einwirkung der Derivate organischer Magnesiu verbindungen auf das Acetol und seine Derivate [4]). — Wirkt 1 M C_2H_5MgBr auf 1 Mol. Acetolacetat in wasserfreiem Ä. in der Kä ein, so entsteht 1. *Methyldiäthylcarbinol*, $(CH_3)(C_2H_5):C:(C_2H_5)(O$ vom Sdp. 119 bis 121°; 2. ein Prod. vom $Sdp._{10}$ 152 bis 158°, welch das *Monoacetin des Amylglycols* zu sein scheint, seiner Zersetzlichk wegen aber nur im unreinen Zustande zu gewinnen war. Vf. schre diesem eine der folgenden Formeln zu:



Mit W. oder Sodalsg. verseift, liefert es das Amylglycol vom Sdp. 1 bis 189°, $(CH_3)(C_2H_5)(OH)C—CH_2.OH$. Läßt man 4 Moll. C_2H_5Mg auf 1 Mol. Acetolbenzoat einwirken, so erhält man unter den oben a gegebenen Bedingungen: 1. *Phenyldiäthylcarbinol*, $C_6H_5(C_2H_5)_2C.O$ $Sdp._{10}$ 125 bis 127°; 2. *Magnesiumbenzoat* und 3. *Amylglycol*, (C $(C_2H_5)(OH)C.CH_2OH$, vom Sdp. 188 bis 189°. In keinem Falle konnt bei diesen Rkk. halogenhaltige Prodd. erhalten werden. Die Äthersa des Acetols haben also stets wie Ketone reagiert. *Bsch.*

J. v. Braun. Ein Beitrag zur Kenntnis des vierwertigen Sau stoffs [5]). — Vf. versuchte vergeblich mit Hilfe der Grignardschen künstlich bisher noch nicht dargestellte *tertiäre Basen* zu gewinn welche an einem, dem N benachbarten C-Atom eine OH-Gruppe b sitzen, Verbb., wie sie in der Gruppe der Chinaalkaloide natürlich v kommen. Er fand, daß Säureamide mit Zn oder Mg und Halogenalkyl sowie mit Mg-Halogenalkylaten sehr heftig unter starker Wärmeent einwirken, wobei Prodd. entstehen, welche ll. in Bzl., wl. in Ä., unl. P. Ä. sind und den aus Ketonen und Aldehyden mit Zn und Haloge alkylen gewonnenen Verbb. sehr ähneln. Sie stellen meist nicht krist lisierende, gummiartige Verbb. dar, enthalten C, N, Metall und Halog und sind wahrscheinlich nach der Formel $(R—, R_2N—)C{=}O(—MeCl, —$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 14—16; siehe auch Compt. rend. 137, 756—7 JB. f. 1903, S. 966. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 96. — [3]) Vgl. Com rend. 134, 551; 136, 1269; JB. f. 1903, S. 1104. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 16—19. — [5]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1903, S. 331—335; Ref. Chem. Cen 75, I, 867—868.

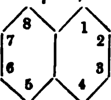
t, nach welcher Vf. in ihnen ein vierwertiges O-Atom voraus- der Hydrolyse liefern diese Verbb. nicht tertiäre, hydroxy-n, wie zu erwarten war, sondern einerseits wieder die an- Säureamide und andererseits diejenigen Kohlenwasserstoffe, zur Rk. verwandten Halogenalkylen entsprechen. So liefern kungsprodd. von Jodmethyl bzw. Jodpropyl und Zn auf Di- Dipropylacetamid mit verd. H_2SO_4 Methan bzw. Propan und nglichen Amide. *Wt.*

Fürstenhoff. Katalytische Darstellung gewisser organischer verbindungen[1]). — Während *Äthylendibromid* mit *Al* in der t reagiert, entsteht, wenn man das Gemisch beider nahe auf des ersteren erhitzt, eine Verb. des Al mit dem Bromid, zt als ein Katalysator wirkt, so daß die Umsetzung zwischen ch in der Kälte vor sich geht. Setzt man nämlich einige eser Verb. zu einer anderen Mischung von Äthylendibromid o tritt auch hier die Umsetzung glatt ein. Dieselbe erfolgt lich nach der Gleichung: $3\,C_2H_4Br_2 + 2\,Al = AlBr_3 . Al$ Auch in einer Mischung von *Äthylbromid* und *Al* leitete ine Umsetzung ein, wahrscheinlich unter Bildung von Al_2Br_3 Beide Verbb. reagieren sehr heftig und explosionsartig mit n an der Luft und entzünden sich unter Entw. starker Säure- it organischen Verbb. sind diese *Aluminiumbromalkylverbb.* onsfähig. *Wt.*

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

hultz. Ist als einheitliche Ortsbezeichnung der Naphtalin- ie mit Zahlen zu wählen[2])? — Vf. macht den Vorschlag, itliche Ortsbezeichnung im Naphtalinkern dadurch herbei- daß statt der ebenfalls üblichen Bezeichnungsweise α 1, nd β 1, 2, 3, 4 die von Graebe seinerzeit gewählte Be-



durchgängig eingeführt werde, worauf der Kon- nde Resolution annimmt: Der Kongreß beschließt, daß die *erivate* künftig so bezeichnet werden sollen, daß man bei n Benzolkern oben mit 1 anfängt und im Sinne des Uhr- ch 8 fortschreitet. Bei den *Anthracenderivaten* wäre eine ur in demselben Sinne anzustreben, wobei für die beiden ngen die Bezeichnungen 9 und 10 in der Weise anzuwenden

---

l. de l'Assoc. Belge des Chim. 17, 414—426; Ref. Chem. Centr. 75, — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 874—877.

wären, daß 9 zwischen 1 und 8 steht. — Bemerkt sei, daß der Kong in der Plenarsitzung diesem Sektionsbeschluß nicht Folge gab. *Bsc*

E. Noelting. Über die Gleichwertigkeit der Stellungen 2 un im Benzolkern[1]. — Unter Zugrundelegung der alten Kekulésc Formel für den *Benzolkern* ist die Gleichwertigkeit der Stellungen und 1 . 6 durch zahlreiche Untersuchungen erwiesen worden. M konnte aber immer noch den Einwand erheben, daß eine der bei Lagen die günstigere sei und eine Verb. in die andere übergehe. I zu widerlegen, hat früher schon Lobry de Bruyn[2]) die Identität na folgender Verbb. nachgewiesen:

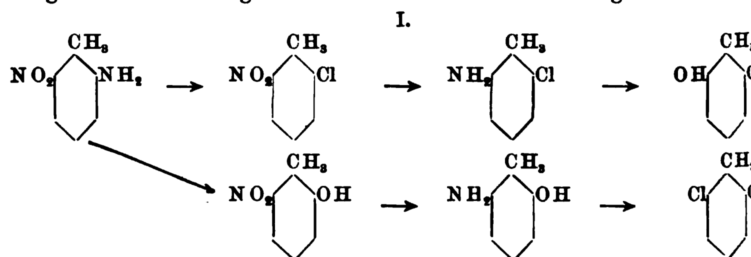


Da aber bei diesen Verbb. infolge hoher Bildungstemperaturen e mol. Umlagerung nicht ausgeschlossen erschien, hat Vf. weitere Versu angestellt. Ersetzt man in dem leicht zugänglichen benachbarten nitrotoluol ($CH_3 : NO_2 . 2 . 6$) die beiden Nitrogruppen nacheinan durch andere Gruppen, A, B, so erhält man bei niederen Temperatu in glatt verlaufenden Rkk. die Verbb.:

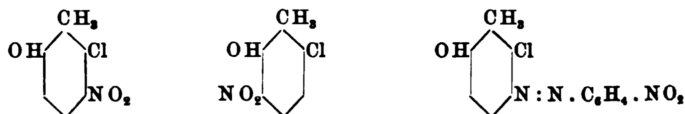


welche miteinander verglichen werden. Die Gruppen A und B kön natürlich sehr verschiedene sein. *In allen Fällen aber hat sich Identität der beiden Körper ergeben.* An den Versuchen sind betei die Herren Filipkowski, Jellet, Frossard, Mathé, Zipp. H R. Hartmann hat fast alle Versuche nachgeprüft und die Analy ausgeführt. Die ausgeführten Versuchsreihen sind folgende:

I.

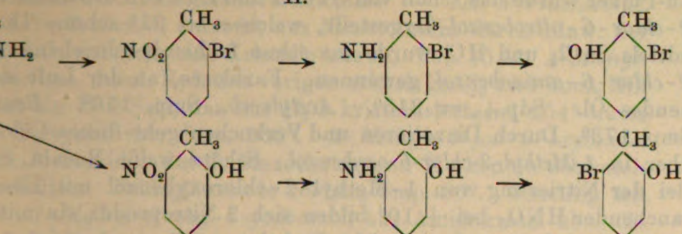


Die beiden Chlorkresole wurden identifiziert durch direkten Vergl und durch die Darst. ihrer Mononitro- und Nitrophenylazoderivate:

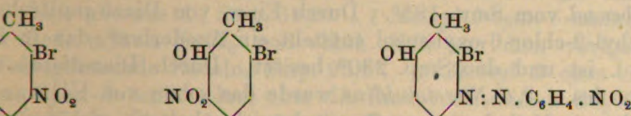


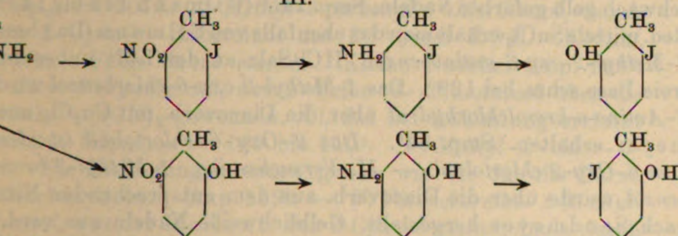
---

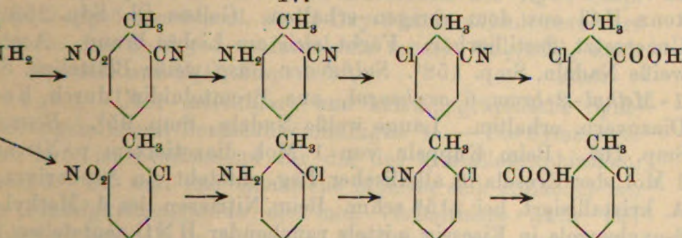
[1]) Ber. 37, 1015—1028. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 2, 205— JB. f. 1883, S. 611 ff.

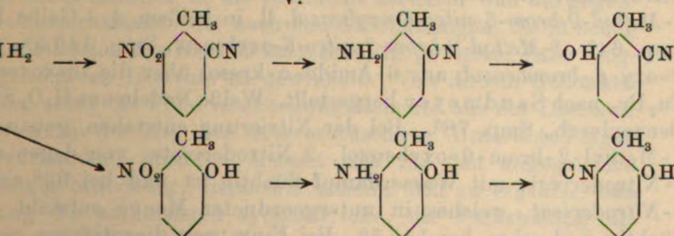


...snachweis durch die Benzoylverbb., die Nitro- und die Nitro-...oderivate:









...*ntelles*: Das käufliche Dinitrotoluol, CH_3 1 . NO_2 . 2 . 6, wird ...koh.-ammonikalisches H_2S zu *1-Methyl-2-amino-6-nitrobenzol* ...nge gelbe Nadeln aus H_2O, gelbe glänzende Blättchen aus A. ... Durch Diazotieren und Behandeln mit Cu_2Cl_2 oder besser

Cu-Pulver wurde das schon von Green und Lawson erhaltene *1-Methy 2-chlor-6-nitrobenzol* dargestellt, welches bei 37° schm. Durch Re mittels $SnCl_2$ und HCl wurde das schon früher beschriebene *1-Methy 2-chlor-6-aminobenzol* gewonnen. Farbloses, an der Luft sich brä nendes Öl. $Sdp._{760} = 245°$. *Acetylverb.*, Smp. 156°. *Benzoylver* Smp. 173°. Durch Diazotieren und Verkochen geht dieses Chlortoluid über in *1-Methyl-2-chlor-6-oxybenzol*. Schöne weiße Nadeln, Smp. 86 Bei der Nitrierung von 1-Methyl-2-chloroxybenzol mit Eisessig u rauchender HNO_3 bei + 10° bilden sich 2 Nitroprodd., ein mit Wasse dampf flüchtiges und ein nicht flüchtiges. Das erstere ist *1-Methy 2-chlor-5-nitro-6-oxybenzol*, gelbe Kristalle aus A., Smp. 64,5°; d nichtflüchtige ist aller Wahrscheinlichkeit nach *1-Methyl-2-chlor-3-nitr 6-oxybenzol* vom Smp. 135°. Durch Einw. von Diazo-p-nitrobenzol a 1-Methyl-2-chlor-6-oxybenzol entsteht ein Azoderivat, das in H_2O un in A. l. ist und den Smp. 230° besitzt. Durch Diazotieren und Ve kochen des *1,2,6-Nitrotoluidins* wurde das schon von Ullmann[1]) da gestellte *1-Methyl-2-oxy-6-nitrobenzol* erhalten. Schöne glänzend schwach gelb gefärbte Nadeln, Smp. 145° (Ullmann 142 bis 143°). Dur Red. mittels $SnCl_2$ erhält man das ebenfalls von Ullmann (l. c.) beschrieben *1-Methyl-2-oxy-6-aminobenzol*. HCl-Salz an der Luft unbeständig. D freie Base schm. bei 129°. Das *1-Methyl-2-oxy-6-chlorbenzol* wird aus de *6-Amino-o-kresolchlorhydrat* über die Diazoverb. mit Cu_2Cl_2 nach Sanc meyer erhalten. Smp. 86°. *Das 2-Oxy-6-chlortoluol ist identisch m dem 6-Oxy-2-chlortoluol. — II. Versuchsreihe. 1-Methyl-2-brom-6-nitr benzol* wurde über die Diazoverb. aus dem entsprechenden Nitrotoluid nach Sandmeyer hergestellt. Gelblichweiße Nadeln aus verd. A. Sm 41°. *1-Methyl-2-brom-6-aminobenzol*, durch Red. mittels $SnCl_2$ un konz. HCl aus dem vorigen erhalten. Gelbes Öl, Sdp. 253 bis 255 Unzersetzt destillierbar. Färbt sich am Lichte braun. Acetylderiva weiße Nadeln, Smp. 158°. *Sulfat der Base*, weiße Blättchen, Smp. 256 *1-Methyl-2-brom-6-oxybenzol*, aus Bromtoluidin durch Kochen d Diazoverb. erhalten. Lange weiße Nadeln, Smp. 95°. *Benzoylderiva* Smp. 76°. Beim Kuppeln von 1 Mol. diazotiertem p-Nitranilin un 1 Mol. des Kresols in alkalischer Lsg. entsteht ein Azoderivat, das, a A. kristallisiert, bei 215° schm. Beim Nitrieren des 1-Methyl-2-bron 6-oxybenzols in Eisessig mittels rauchender HNO_3 entstehen 2 isome Nitroverbb., die sich durch Kristallisation aus verd. A. trennen lasse *1-Methyl-2-brom-5-nitro-6-oxybenzol*, ll. in heißem A. Gelbe Blättche Smp. 64°. *1-Methyl-2-brom-3-nitro-6-oxybenzol*, Smp. 145,5°. *1-Methy 2-oxy-6-brombenzol*, aus 6-Amido-o-kresol über die Diazoverb. mitte Cu_2Br_2 nach Sandmeyer hergestellt. Weiße Nadeln aus H_2O, Smp. 94,5 Benzoylverb., Smp. 78°. Bei der Nitrierung entstehen, genau wie bei 1-Methyl-2-brom-6-oxybenzol, 2 Nitroderivate, von denen eines, ei o-Nitroderivat, mit Wasserdampf flüchtig ist und bei 63° schm. D *p-Nitroderivat*, welches in untergeordneter Menge entsteht, ist nicl flüchtig und schm. bei 145,5°. Bei Einw. von diazotiertem p-Nitranil auf das 2-Oxy-6-bromtoluol entsteht eine Azoverb. vom Smp. 215°. D Identität des 2-Brom-6-oxytoluols mit dem 6-Brom-2-oxytoluol ergibt si

[1]) Ber. 17, 1961; JB. f. 1884, S. 706.

heit der Löslichkeitsverhältnisse. — *III. Versuchsreihe.* *-6-nitrobenzol* entsteht aus Nitrotoluidin durch Einw. der KJ; gelblichweiße Kristalle aus Ä., Smp. 35,5°. *1-Methyl-enzol,* durch Red. des vorigen mittels $SnCl_2$ und konz. HCl t ein HCl-Salz, das aus H_2O kristallisiert, bei 254° unter Acetylderivat, Smp. 166°. *1-Methyl-2-jod-6-oxybenzol* Jodtoluidin durch Diazotieren und Kochen in schwefel-halten. Seideglänzende Nadeln, Smp. 90°. Flüchtig mit *1-Methyl-2-oxy-6-jodbenzol,* aus Amidokresol über die rch Einw. von KJ auf letztere erhalten. Kristalle aus H_2O. *IV. Versuchsreihe.* *1-Methyl-2-cyan-6-nitrobenzol*, aus Nitrotoluidin und $Cu_2(CN)_2$-Lsg. auf bekannte Weise dar-e Kristalle aus A., Smp. 69,5°. *1-Methyl-2-cyan-6-amino-* Red. mittels $SnCl_2$ und alkoh. HCl aus dem vorigen eideglänzende Nadeln, Smp. 95,5°. *1-Methyl-2-cyan-6-* s Cyan-6-aminotoluol über die Diazoverb. mittels Cu_2Cl_2 Farbloses Öl, welches in der Kälte erstarrt, Smp. 19°. dp.$_{28}$ = 107°. *1-Methyl-2-carboxyl-6-chlorbenzol*, durch n 2-Cyan-6-chlortoluol mit 20%iger KOH. K-Salz, deln. Freie Säure aus A. Kleine Nadeln, Smp. 159°. *chlor-6-cyanbenzol,* aus 2-Chlor-6-aminotoluol über die tels $Cu_2(CN)_2$ gewonnen. Öl, das bei Abkühlung erstarrt chm., Sdp.$_{29-30}$ = 109 bis 110°. *1-Methyl-2-chlor-6-* Die Bedingungen waren genau wie die für die Darst. carboxyltoluol. Smp. 159°. — *V. Versuchsreihe.* *1-Methyl-enzol,* aus der Diazoverb. des 2-Cyan-6-aminotoluols durch erd. H_2SO_4 erhalten. Weiße Nädelchen aus H_2O; Smp. *yl-2-oxy-6-cyanbenzol*, aus 2-Oxy-6-aminotoluol, resultiert verb. des 2-Oxy-6-aminotoluols mittels $Cu_2(CN)_2$ nach Kristalle aus H_2O, Smp. 195°. *Bsch.*

aeger. Über molekulare und kristallographische Sym-llungsisomeren Benzolabkömmlingen [1]). — Die Symmetrie n Mol. ist bestimmend für die des kristallographischen, alles. Da nun das chemische Mol. an sich einfacher ist, Flüssigkeitszustande die mol. Verhältnisse auch viel liziert sind als im festen, so darf man, von jenem aus-, einen Einblick in die räumliche Struktur und die gegen-etrieverhältnisse der nach den Anschauungen, die in bezug onstitution des *Benzols* herrschen, in gewissem Falle mög-sisomeren Derivate zu gewinnen. Von diesem Gedanken nd zählt die Fälle von Stellungsisomerie aus der Literatur r nach der Art der Ortsvertauschung Unterabteilungen vorhandene Material erweist sich für den angegebenen venig brauchbar; immerhin scheint sich zu ergeben, daß ng die am meisten symmetrische, die Parastellung die ist. Sollte sich dies allgemein bestätigen, so wäre für n der relativen Symmetriewerte der 3 Substitutionsstellen ewonnen. Vf. untersucht dann die 6 möglichen stellungs-

---

r. Krist. **38**, 555—601; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 936.

isomeren *Tribromtoluole.* Hierbei stellt sich heraus, daß das 1, 2, und das 1, 3, 4, 5-Derivat, welche beide die 3 Br-At. in vicinaler Ste haben, die höchste Symmetrie (rhombisch bzw. tetragonal gegen monoklin bei den anderen) haben. Ferner wurden die Schmelzku binärer Gemische der 6 Verbb. ermittelt. Es ergab sich zwis 1, 2, 4, 6- und 1, 2, 3, 5- vollkommene Isomorphie, zwischen 1, 2, 4, 5- 1, 3, 4, 5 - Tribromtoluol äußerst nahe Verwandtschaft. Beim 1, 2, und 1, 2, 3, 5-Tribromtoluol zeigt sich der gleiche mol. Bau insofern die Schmelzkurve beider Körper eine kontinuierliche krumme Linie einem absoluten Maximum ist. Beim 1, 2, 4, 5- und 1, 2, 3, 6-Tribromt resultiert durch Zusatz der gleichen Molekülzahl einer der beiden V die gleiche Depression der Smpp. Die Schmelzkurven der bin Gemische mit 1, 3, 4, 5- oder 1, 2, 3, 4-Tribromtoluol als dem einen stituenten weichen mehr oder weniger von den übrigen Schmelzku ab. Die Verbb. mit höchster D. besitzen kristallographisch niedere metrie. Aus der erwiesenen Isomorphie zweier stellungsisomerer Be derivate ist auf fast gleichen mol. Bau derselben zu schließen, näm des 1, 2, 4, 6- und des 1, 2, 3, 5-Tribromtoluols. Es fragt sich nun, dies mit der herrschenden Ansicht über das gegenseitige Verhältni Substitutionsorte des Benzolmoleküls in Einklang zu bringen ist. an Identität grenzende Verwandtschaft des 1, 2, 4, 6-mit dem 1, 2, 3, 5- würde verständlich werden, wenn die Substituenten CH_3 und Br morphotropisch gleichwertig verhielten. Daß dies der Fall sein ergibt sich aus den sog. sterischen Hinderungen, aus Traubes Ansic über das Verhältnis der Volumina solcher Radikale und Atome, s aus Groths Nachweis der Erniedrigung der Kristallsymmetrie d die in Frage stehenden Substituenten. Üben nun CH_3 und Br in b auf Raumerfüllung gleiche Funktionen aus, so kann zwischen 1, 2, und 1, 2, 3, 5-Tribromtoluol innige Verwandtschaft bestehen. Daß d aber noch keine endgültige Erklärung gegeben ist, beweist das Fe gleicher kristallographischer Beziehungen zwischen den in bezug au Substitutionsorte im Mol. gleich gebauten 1, 2, 5, 6- und 1, 2, 3, 4-Kör Es muß also jede Substitution im Benzolmolekül eine Deformie desselben nach sich ziehen, deren Grad vorläufig unbekannt ist.

J. Blanksma. Über die Substitution im Benzolkern[1]). — In Abhandlung sind die Gesetzmäßigkeiten besprochen, die bei Substitut vorgängen im Mol. mono-, di- und trisubstituierter Benzolderivate obachtet sind; auch ist untersucht, welche Beständigkeit solche mehr substituierten Benzolderivate aufweisen. *Bs*

A. Jaquerod und E. Wassmer. Über den Siedepunkt Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschied Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermomet — Um die Zahl der für Thermostaten-Fll. geeigneten Stoffe zu verme haben die Vff. für obige Körper, die leicht zugänglich und leicht zu erhalten sind, die Sdpp. bei Drucken zwischen 300 und 80 festgestellt. Die Smpp. der Körper waren: *Naphtalin* 80,05°, *Dip* 69,0°, *Benzophenon* 47,8°; eine Differenz von 0,1 bis 0,2° des

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 202—217. — [2]) Ber. **37**, 2531— J. chim. phys. (Guye) **2**, 52—78.

Sdp. nicht mehr als 0,05°. Die Vff. benutzten H-Thermo- nstantem Vol., die dem von Travers bei dessen Arbeiten He ähnlich waren. Das Thermometergefäß war von einem mgeben, der mit dem Siedegefäß einerseits, mit Kühler, ınd Manometer andererseits verbunden war; die Glasteile mengeschmolzen. Das Thermometer ist also im Gegensatz Ramsay und Young gewählten Anordnung von den · sd. Fl. durch eine Glaswand getrennt, wobei, wie sich Värmeaustausch noch ein genügend rascher ist. Die er- ıltate wurden zu genauen Kurven vereinigt und so mittels die dazwischen liegenden Werte bestimmt. Aus der folgende Werte auszugsweise angeführt:

Naphtalin Sdp. in Graden C	Diphenyl Sdp. in Graden C	Benzophenon Sdp. in Graden C
219,95	257,37	307,92
219,68	257,06	307,61
219,40	256,76	307,30
219,11	256,45	306,99
218,83	256,15	306,68
218,54	255,85	306,37
218,25	255,54	306,06
217,97	255,24	305,75
217,68	254,93	305,44
217,40	254,62	305,12
217,11	254,32	304,80
216,82	254,01	304,48
216,53	253,71	304,16
216,24	253,40	303,83
215,95	253,10	303,51

nd in dieser Weise weitergeführt bis zu einem Druck von Die Zwischenwerte sind durch Interpolation approximativ

Bsch.

ffmann und A. Beisswenger. Über Fluorescenz. Unter- ber das Ringsystem des Benzols. V. Mitteilung [1]). — Die Stelle ausgesprochene Ansicht der Vff. [2]), daß der Wechsel ı Eigenschaften des 3-Aminophtalimids durch Tautomerie st nicht aufrecht zu erhalten; vielmehr sei die Erscheinung änderungen im Benzolringe zurückzuführen. Als Beweis nde 3 Punkte angeführt: 1. Der Fluorescenzwechsel ist ine Eigenschaft fluorescierender Amine. 2. Verhinderung er Tautomerie durch Einführung von Alkylen oder Arylen orescenzwechsel nicht auf. 3. Das Mol.-Gew. ist in asso- ösungsmitteln das einfache. *Zu Punkt 1*: Versuche, die chon mehrfach beobachteten Farbwechsels der Fluorescenz kopischem Wege zu ermitteln, sind bisher ohne Resultat ie Vff. haben vom *3-Aminophtalimid* stark verd. Vergleichs- ellt und diese nach dem Übergange ihrer Fluorescenz von

37, 2612—2617. — [2]) Ber. 36, 2494; JB. f. 1903, S. 1391.

Grün über Blau nach Violett, also im Sinne abnehmender W
geordnet. Wie aus den Zahlen der Dispersion in der a
Tabelle (vgl. Original) hervorgeht, folgen die Lösungsmittel
Kundtschen Regel, welche besagt, daß die Farbe um so v
Rot geht, je größer die Dispersion ist. Bei gefärbten Stoffen
Fluorescenzwechsel parallel eine Farbänderung der Lsg., die
nicht fluorescierende Amine besitzen. Daher können diejen
rungen im Mol., die fluorescierende Amine durch den Fluoresc
kundgeben, auch bei nicht fluorescierenden Verbb. auftreten
p-Nitranilin lösen sich z. B. in A. gelb, in Ligroin farblo
Ligroinlsg. scheiden sich beim Stehen aber wieder gelbe K
Auch Temperaturänderungen sind von Einfluß auf Fluor
Farbe, was durch Beispiele erläutert wird. *Zu Punkt 2:* Da
phtalanil denselben Fluorescenz- und Farbenwechsel zeigt wi
phtalimid, so muß eine durch die Imidgruppe bedingte *Taut*
geschlossen erscheinen. Die Vff. beweisen an dem bisher u
3,6,7-Dimethylaminodiphenylchinoxalin, $C_{22}H_{19}N_3$, welches F
und Farbenwechsel besonders eklatant zeigt, daß auch *ch*
lagerungen an dem Fluorescenzwechsel unbeteiligt sind. Bei
des *3,6,7-Dimethylaminodiphenylchinoxalins* gingen die Vff. v
nitrodimethylanilin, $C_8H_9O_4N_3$ (Smp. 174 bis 175°), aus, wel
aus *m-Nitrodimethylanilin* durch Einw. von Nitrit und H
wurde. 3 g *Dinitrodimethylanilin* wurden mit 60 g konz. H
Sn auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der gelben Ls
zu der vom ungelösten Sn abgegossenen Lsg. wurden das gle
und 3 g Benzil hinzugefügt und die Lsg. auf dem Wasserba
weiter erwärmt. Die in der Kälte durch Alkali abgeschi
wurde zur Entfernung des beigemengten Benzils in H_2S
konz. H_2SO_4 + 50 Tle. W.) gelöst, die Lsg. zum Sieden erhi
kalten lassen, wobei sich das wl. Sulfat in metallglänzender
Blättchen abschied. Durch Behandeln des Salzes mit NaOH
das freie *3,6,7-Dimethylaminodiphenylchinoxalin* in goldge
chen aus A., Smp. 193 bis 194°. Die Salze der Base sind v
Punkt 3: Die Vff. haben das Mol.-Gew. einiger Amine in e
ziierenden Lösungsmittel (Bzl.) nach der kryoskopischen M
stimmt. Die Zahlen sprechen alle für das einfache Mol.-Ge
Fluorescenz- und Farbenwechsel mit der Änderung des Mol.-
zu tun haben dürften.

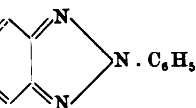
H. Kauffmann. *Über Fluorescenz. Über das Ring
Benzols. VI. Mitteilung[1]). — Vf. hat gefunden, daß violett
rende Stoffe Dämpfe geben, die, Teslaströmen ausgesetzt, leu
daß die Farbe der Luminescenz mit der Fluorescenz übereins
das Lösungsmittel nicht ohne Einfluß auf die Fluorescenz ist,
alle Stoffe A. oder Eisessig als solches verwendet. Es wurde
Anthracen, *Phenanthren*, *Chrysen*, *Dihydroanthracen*, *Dichlo*
2,6-Dimethoxynaphtalin, *p,p-Dimethoxystilben*, *Anthranilsä*
und *β-Naphtylamin*, sowie deren *Methyl-* und *Phenylderivat*
naphtylamin, *Diphenylindol*, *Carbazol* und *Dinaphtacridin*.

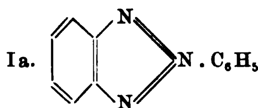
[1]) Ber. 37, 2941—2946.

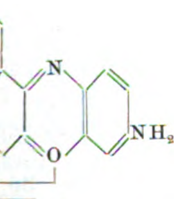
escenz ist fast die gleiche wie bei der Fluorescenz. Der Zu-
es der fluorescierenden Benzolderivate muß mit demjenigen
, der sich für gewöhnlich durch violettes Luminescieren
nflusse von Teslaströmen zu erkennen gibt. Früher ist
wiesen worden [1]), daß beide Erscheinungen durch dieselben
beeinflußt werden. Während die Emission die gleiche ist,
tion verschieden, was hinsichtlich der Fluorescenz dem
immter Gruppen zuzuschreiben ist. Für die grüngelb
n Stoffe konnte nicht nachgewiesen werden, ob Luminescenz-
nzvermögen zusammenfallen, da die meisten in Betracht
örper nicht unzersetzt destillieren. *Bsch.*

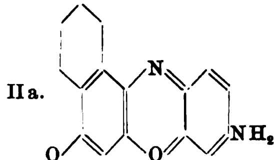
fmann. Radiumstrahlen und Benzolderivate [2]). — Es ist
cheinlich, daß Emissionsvermögen auch solche Körper
, welche nicht fluorescieren, da Fluorescenz vielleicht nur
ion ultravioletter Strahlen bedingt ist. Vf. hat nun die
gewisse Stoffe durch Energie der Ra-Strahlung angeregt.
eser Körper (Benzolderivate) wurden als Kristalle auf ein
geschmolzen und über 5 mg $RaBr_2$ gehalten. Fast alle
tvermögen, doch üben Verunreinigungen großen Einfluß
ensivste Leuchtvermögen zeigten Benzolderivate, deren
uminescenz haben, z. B. *Phenanthren*, *Reten*, *Anthracen*,
lamin u. a. Es scheint hiernach, daß zwischen beiden
ungen gewisse Beziehungen bestehen. Besonders stark
en ein — fast wie bei Baryumplatincyanür — bei *Di-*
carbonsäureester und *Dihydrolutidindicarbonsäurediäthyl-*
trahlen scheinen die wirksamsten zu sein. *Bsch.*

nann. Über Fluorescenz [3]). — Vf. verweist, veranlaßt
öffentlichung von Kauffmann und Beisswenger [4]), auf
Vorträgen [5]) gemachten Mitteilungen. Nach diesen wurde
Aminophenylphentriazol (I) und *Aminophenonaphtoxazon*
ende Lsgg. liefern und daß die Wellenlänge des Fluores-
n dem Molekularbrechungsvermögen $m \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2d}$ des
derart abhängt, daß sie sich in dem Maße verkleinert,
es vergrößert.









1731. — [2]) Ber. 37, 2946—2948. — [3]) Daselbst, S. 3581—3583.
vorangehenden Reff. — [5]) Arch. ph. nat. 10, 84 u. 291 (1900).

Vf. nimmt als Erklärung des Fluorescenzwechsels eine Tauto
dingt durch den Platzwechsel der orthochinoiden Bindung, a
der Formeln I a und II a.

R. Meyer. Fluorescenz und chemische Konstitution
Gegenstand der Abhandlung ist an anderer Stelle ausfül
gelegt [2]).

H. Decker. Ionisation von Chromophoren [3]). — Vf.
daß gewisse *Ammonium-*, *Oxonium-* und *Thioniumjodide* bzw
welche im festen Zustande gefärbt sind, sich in viel W. fa
lösen, also farblose Ionen liefern. Die Chromophore müss
Komplexen :N.J, :O.J, :S.J gesucht werden. Fünfwerti
in ringförmiger Bindung sein, z. B. ist *Dimethyldiphenylamm*
farblos, dagegen das *Pyridinjodmethylat* im Gegensatz zum *Ch*
im festen Zustande gelb, die *Jodalkylate* vom *Chinolin* und
citronen- bis honiggelb, *6,8-Dinitrochinolinjodmethylat* schwa
wäss. Lsg. sind alle farblos. Nicht ionisierende Lösungs
Chloroform usw., liefern selbst bei starker Verd. gefärbte
solchen Fällen, in denen das Ion bereits gefärbt ist, wie bei
acridiniumion, und dementsprechend auch *Chloride*, *Nitrat*
festen wie gelösten Zustande Färbungen zeigen, läßt sich d
der genannten chromophoren Komplexe an der Farbenvert
den festen Jodiden und Bromiden erkennen.

F. Sachs und S. Hilpert. Chemische Lichtwirkungen.
Mitteilung [4]). — Vff. stellen die Regel auf, daß alle aromatisch
welche in o-Stellung zu einer CH-Gruppe eine Nitrogruppe
lichtempfindlich sind. Bei der Belichtung verschiedener gelös
zeigte sich, daß auch Strahlen, welche von der Heraeussch
silberbogenlampe mit Quarzglas ausgehen, wirksam, die
1000kerzigen Nernstlampe jedoch unwirksam waren.

F. W. Hinrichsen. Zur Kenntnis der ungesättigte
dungen. II. Mitteilung [5]). — Vf. hat in einer früheren Ab
dargetan, daß im Widerspruch mit der Theorie von Thiele d
von Br an Systeme konjugierter Kohlenstoffdoppelbindunge
Stellung erfolgt, wenn mit dem einen C-Atom 2 stark negativ
verbunden sind. In vorstehender Abhandlung führt Vf. we
zur Begründung seiner Annahme an.

D. Vorländer und C. Tubandt. Anlagerung von
Azoverbindungen und α,β-ungesättigte Ketone bei tiefer Ten
— Die Resultate der Arbeit sind in folgende Thesen zusamm
1. Der Additionsvorgang zwischen Säuren und ungesättigt
(Amine, Ketone, Säureester, Salze u. a.) ist zu unterscheide
basischen Eigenschaften oder dem Vorgange der Salzbildung
und Säure unter Wasseraustritt. Ammoniak, Anilin, Piperi
stoff, Dimethylpyron, Dibenzalaceton, Amidoazobenzol usw. sin

---

[1]) Naturw. Rundsch. 19, 171—173. — [2]) Vgl. Ber. 36, 2967-
f. 1903, S. 1691; ferner Zeitschr. physik. Chem. 24, 468; JB. f. 18
— [3]) Ber. 37, 2938—2941. — [4]) Daselbst. S. 3425—3431. — [5])
336, 323—325. — [6]) Daselbst, S. 168. — [7]) Ber. 37, 1644—1654.

hylen, Äthylenoxyd und Terpentinöl keine Basen und
eine basischen Eigenschaften, sondern sie sind, soweit
rage kommt (Anlagerung von Säuren), nichts anderes als
zw. additionsfähige, besonders säurebindende Substanzen.
on entgegengerichtet ist der Vorgang der Spaltung oder
er Additionsprodd. in Säuren und ungesättigte Verbb.
ion wird gewöhnlich, wenn H_2O oder A. als Lösungs-
sind, verwechselt mit dem Vorgange der Hydrolyse oder
r Salze[1]). 3. Addition und Dissoziation sind abhängig
beider Addenden, von sämtlichen Bestandteilen der un-
rb. und der Säure. Ferner wird die Rk. beeinflußt von
anwesenden Substanz, sowie von Temperatur, Druck,
Ein Addend vermag den anderen aus seiner Stelle zu
och verläuft die direkte Addition leichter bzw. rascher
te durch Verdrängung. 5. Es gibt verschiedene Arten
rodd., die sich durch Bildungsgeschwindigkeit, Neigung
n, Farbe, Verhalten bei Temperaturänderungen und gegen
voneinander unterscheiden. 6. Ein und dieselbe un-
tanz kann sich mit dem gleichen Addenden in verschieden-
o verbinden, daß isomere Additionsprodd. entstehen. Da
und Stereoisomerie wahrscheinlich ausgeschlossen sind, so
Vff. diese Erscheinung als *Additionsisomerie.* 7. Weder
der Verkettung der Atome und die daraus abgeleiteten
rien noch die Ionentheorie in der seither benutzten Form
i den hier gestellten Aufgaben. Es wurde deshalb ver-
n Anschauungen über positive, negative, gesättigte und
adikale zu erweitern. Dabei handelt es sich zunächst
e einer Systematik, heterogene Begriffe voneinander zu
einerseits positive, negative, salzartige oder basische
und andererseits ungesättigte Eigenschaften bzw. Ände-
Wertigkeit. — *Experimentelles.* Die ungesättigten Ketone
schmelzenden HBr bei — 87° bzw. durch HCl bei — 112°
benso plötzlich gefärbt wie bei mittleren Temperaturen.
ceton addiert bei — 20° wie bei Zimmertemperatur und
oll. HCl. Die *Polyhydrohaloide* des *Dibenzalacetons* sind
in Lsg. von fl. HCl orange gefärbt. Die *Polyhydrohalo-*
benzol, *Amidoazobenzol*, *Dimethylamidoazobenzol*, *Acetyl-*
nidoazobenzol, sowie aus *Azobenzoltrimethylammonium-*
omid sind hell gelb gefärbt. Die orange, rot oder violett-
Monohydrochloride verwandeln sich bei — 75° bis — 77°
m HCl in die hellgelben Polyhydrochloride. Aus Lsgg.
Cl kristallisieren die hellen Hydrohalogenide aus oder
ls kristallinische gelbe Rückstände beim Abdunsten des
. Bei gleicher Temperatur nehmen die Verbb. eher HBr
o daß die Amidoazokörper bei 0° oder — 20° bereits in
ide überzugehen beginnen, wo HCl noch kaum einwirkt.
ättigten Ketonen verbinden sich *Cinnamylidenacetophenon*

---

[1]) für wahre Alkoholyse vgl. Ber. **35**, 539 u. **36**, 268; JB. f.

und *Dibenzalcyklopentanon* bei Zimmertemperatur nicht mit HCl, aber mit HBr. Die Vff. schließen daraus, daß die Wertigkeit den gegen HBr bei gleicher Temperatur größer ist als gegen HCl. *B*

W. Vaubel. Über die Einwirkung von Ammoniumnitrit Ammoniumnitrat bzw. nascierendem Stickstoff und Stickoxydul au matische Verbindungen[1]). — Vf. hat die Beobachtung gemacht Stickoxydul von alkalischer Pyrogallollsg. absorbiert wird, und i durch veranlaßt worden, die Einw. von *Ammoniumnitrit* und *Ammo nitrat* auf aromatische Verbb. zu studieren. Die noch nicht abgeschlos Versuche haben bisher ergeben, daß bei 60 bis 70° durch Einw $(NH_4)NO_2$ in wäss. Lsg. aus *Phenolen Nitrosoverbb.* bzw. deren setzungsprodd. sich bilden, ferner aus *Aminen Diazokörper* oder Umsetzungsprodd. mit den entsprechenden freien Aminen. *Ammo nitrat* wirkt auf aromatische Körper entweder oxydierend, wie Anilin und vermutlich auch bei anderen Aminen, oder auch N ei rend, wie bei Naphtalin, Phenol, Benzaldehyd, Benzoësäure. H kann auch noch teilweise Oxydation eintreten, doch sind Gesetzm keiten noch nicht festgestellt. *Bs*

Arthur George Perkin. Bestimmung von Acetylgruppen Etwa 0,5 g Substanz werden in 30 ccm A. gelöst, mit 2 ccm H destilliert unter zeitweiligem Zusatz von etwas frischem A. Das De wird in n-KOH aufgefangen und das Prod. zur Verseifung des acetats gekocht. Darauf wird das Gemisch mit H_2SO_4 titriert. Resultate wurden erhalten mit Acetylalizarin, Acetylquercetin, A purpurogallin, Acetylkatechin, Acetylbutin. Mit Acetanilid und Homologen werden gute Resultate erhalten, wenn man 4 ccm H zusetzt und länger destilliert.

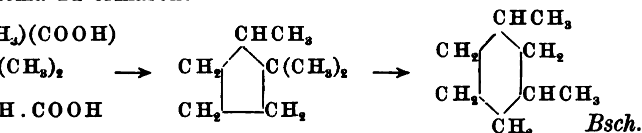
G. Boeris. Kristallographische Untersuchungen einiger or scher Verbindungen[3]). — *Hexahydrophtalsäure*, $C_6H_{10}(COOH)_2$, 221°. Monoklin-prismatisch, 1,4602 : 1 : 0,4039, $ac = 81^\circ 31'$. *pernitrosocampher*, $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$. $F = 114°$. Rhombisch, 0,55 : 0,9651. *Isobrompernitrosocampher*, $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$, Smp. 67°. R bisch, 0,6456 : 1 : 0,7319. — *p-Oxybenzophenon*, $C_6H_5-CO-C_6H_4$ Smp. 134°. Rhombische Tafeln, 0,9182 : 1 : 1,2901. Spaltbarkeit (100). *Isapiolpikrat*, $C_{12}H_{14}O_4 . C_6H_3N_3O_7$, Smp. 83°. Monokline Pri 0,9163 : 1 : 0,4226, $ac = 89^\circ 55'$. Spaltbarkeit nach (110). *Pipe pikrat*, $C_5H_{11}N . C_6H_3 . N_3O_7$. Smp. 151 bis 152°. Triklin, 1,36 : 1,7378, $bc = 92^\circ 1'$, $ac = 105^\circ 19'$, $ab = 111^\circ 19'$. Spaltb nach (001). *Naphtalinpikrat*, $C_{10}H_8 . C_6H_3N_3O_8$. Smp. 149°. kline Prismen und Tafeln, 2,3582 : 1 : 4,1846, $ac = 83^\circ 12'$. *H zimtsäure*, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-OH$. Smp. 48°. Lange, mono Tafeln, 1,6054 : 1 : 0,5552, $ac = 78^\circ 47'$. *Bs*

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 1245—1246. — [2]) Chem. News 90, 32. — [3]) Zei Krist. 40, 104—108 u. Atti della Soc. di Science naturali Milano 41, 2 Ref. Chem. Centr. 75, II, 1697.

Kohlenwasserstoffe.

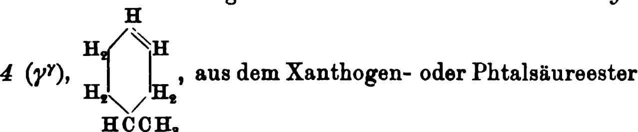
iano und L. Angeloni. Über das 1,3-Dimethylcyklo-rivat der Camphersäure [1]). — Bekanntlich ist die Campher-rivat des Cyklopentans. Bei Reduktion derselben mittels jedoch nach Wallach, Wreden u. a. ein Kohlenwasser-ein Derivat des Cyklohexans. Die Vff. wiesen nach, daß asserstoff C_8H_{16} identisch ist mit dem von Zelinsky [2]) be-*1,3-Dimethylcyklohexan. Experimentelles.* 8 g Campher-n 10 Stdn. bei 200° mit 1,5 g rotem P. und 15 ccm HJ ° erhitzt. Bei der darauffolgenden Dest. bildete die Haupt-Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, D_0^{15} 0,7741, Sdp.$_{751}$ 120°, n_D^{15} = er sich völlig identisch mit dem *1,3-Dimethylcyklohexan* Bei 50stündigem Kochen des Kohlenwasserstoffs mit Menge HNO_3 (D. 1,4) erhielten Vff. neben wenig *Trinitro-* *Ameisensäure Glutarsäure*, Smp. 98 bis 99°. Der Me-r Umwandlung des Cyklopentans in Cyklohexan ist durch ema zu erklären:



Bsch.

rossley u. N. Renouf. Synthese des 1,1-Dimethylhexa-[3]). — Wird *5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl-Δ⁴-tetrahydro-* Na und feuchtem Ä. behandelt, so entsteht *3-Oxy-1,1-di-* *lrobenzol*, $(CH_3)_2C.CH_2.CH.OH.CH_2.CH_2.CH_2$. Farb-pfferminz riechende Fl. Sdp.$_{35}$ = 99,5°. Beim Behandeln er HBr wird dieselbe in *3-Brom-1,1-dimethylhexahydro-* ndelt. Farblose Fl., Sdp.$_{50}$ = 98°. Das Br-Atom wird in eicht durch H ersetzt, wenn man die Bromverb. in wäss. nit Zinkstaub erhitzt, wobei *1,1-Dimethylhexahydrobenzol* = 117° gebildet wird. Geraniumartig riechende Fl. *Bsch.*

kownikoff. Aus dem Gebiete cyklischer Verbindungen. phtylene oder Methylcyklohexene [5]). — Vf. erörtert kritisch enen Methoden zur Darst. der Methylcyklohexene, C_6H_9 mmt dabei zum Schluß, daß die optische Isomerisation am ttfindet bei der Darst. des Heptanaphtylens aus dem Xan-sauren Phtalsäureester, während die Zerlegung der Haloid-rmittelst Alkalien oder Chinolin ein weniger einheitliches Es werden die folgenden Verbb. beschrieben. *Methyl-*

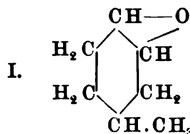


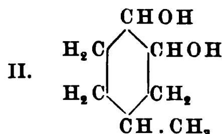
4 (γ^γ), ..., aus dem Xanthogen- oder Phtalsäureester

[1]) ... dei Lincei Rend. [5] 13, II, 142—148. — [2]) Ber. 28, 781; JB. f. ... — [3]) Chem. News 90, 301. — [4]) Darst. Chem. Soc. J. 83, 117. ... phys.-chem. Ges. 36, 39—62.

des *β*-Methylcyklohexanols erhalten, $Sdp._{753}$ 101,9°, Sdp. d_0^0 0,8207, d_{15}^{15} 0,8047, d_0^{15} 0,80406, d_{20}^{20} 0,8003, d_0^{20} 0,7986, d $[\alpha]_{D20}^{20} = +110°$. Seine essigsaure Lsg. gibt mit einer eb Br-Lsg. das *Heptanaphtylenbromid*, $C_7H_{12}Br_2$, $Sdp._{40}$ 130°, d_{15}^{20} 1,648; $[\alpha]_D^{20} = +9° 0' 36''$, farbloses Öl, leicht zers. M oder $NO_2 . C_2H_5$ in HCl-Lsg. gibt es ein *Nitrosylchlorid*, C_7 das bei — 82° noch nicht erstarrte. Das *inaktive Naphtylen-3* folgendermaßen erhalten. Beim Chlorieren des Heptanapl Naphta wurde das Chlorid dargestellt, aus diesem das Jodid ihm vermittelst Ag-Acetat das inaktive Methylcyklohexen-3, 103,5°, d_0^0 0,8172, d_0^{20} 0,7999, d_{15}^{20} 0,80305. Das *Heptanap (Methylcyklohexen-2)* wurde rein nicht isoliert, wohl aber manchmal zusammen mit dem 3,4-Isomeren vor, was durch di von *α*-Methyladipinsäure bei der Oxydation derartiger Gemische wird. Das *Heptanaphtylen-1, 2-(αβ), Methylcyklohexen-1*, ents Kochen des tertiären Chlorids mit gepulvertem KOH oder bei des HCl-Salzes des tertiären Amidoheptanaphtens mit $NaNO_2$ terpentinähnlichem Geruch, $Sdp._{750}$ 106 bis 108° (der größte 107,5°), $Sdp._{760}$ 108°, d_0^0 0,81658, d_0^{20} 0,80054, d_{20}^{20} 0,80167, inal mit konz. H_2SO_4 sehr charakteristische Farbenrkk., beim Durch nimmt die ganze Fl. eine hellgrüne Farbe mit bläulicher N Mit HNO_3 reagiert es heftig, wobei der Kohlenwasserstoff e grüne Farbe annimmt. Es scheint mit dem Heptin, welches M aus dem Perseït vermittelst HJ erhalten hat, identisch zu se auch die Sdpp. der beiden Kohlenwasserstoffe und die Smpp. ihrer chloride nicht zusammenfallen.

G. Stadnikoff. Aus dem Gebiet der cyklischen Verbin — Vf. veröffentlicht die Resultate einer Untersuchung, welch unter der Leitung des inzwischen verstorbenen Professors nikoff ausgeführt hat. Aus Heptanaphtylenoxyd (I) wur Erhitzen mit H_2O im zugeschmolzenen Rohr auf 100° das *β-cyklohexanglycol* (II), $Sdp._{18}$ 134°, dicke Fl., nicht kristallisie halten.

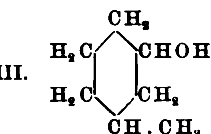


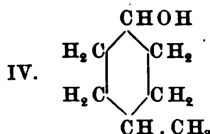


Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr während 6 Stdn sein *Diacetin*, $C_7H_{12}(CH_3COO)_2$, $Sdp._{40}$ 157 bis 158°. Da naphtylen gibt mit *Br* (beide in Eisessig gelöst) das *Heptana bromid*, $C_7H_{12}Br_2$, farblose Fl., $Sdp._{40}$ 130°, d_{15}^{15} 1,56, d_{15}^{20} 1,6 = 18° 48' 36''. Um die Stellung des *Cl* im Chlorhydrin, C_7H aufzuklären, wollte der Vf. dasselbe in ein Cl-Keton oxydieren, a HCl abspalten, das ungesättigte Keton mit *H* in statu nascendi re wobei, je nach der Stellung des Cl im Chlorhydrin, entweder

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 485—489.

lethylcyklohexanol (III) oder das bis jetzt noch nicht er-
thylcyklohexanol (IV) hätte entstehen müssen.





r Untersuchung wurde aber nicht ganz zu Ende geführt. Es *lorketon* bei der Oxydation mit CrO_3 erhalten, $Sdp._{40}$ 110 hes die Schleimhaut stark angreift, Tränen hervorruft und der Haut verursacht. Bei dem Versuch, aus ihm vermittelst zuspalten, wurde ein Prod., $Sdp._{40}$ 106 bis 107°, erhalten, gisch *Br* addiert, aber offenbar noch nicht rein ist, da es ält. *Lw.*

kownikoff und G. Stadnikoff. Heptanaphtylen, sein und Chlorketon. Die Struktur der Heptanaphtylene[1]). — de bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[2]). *Bsch.*

el. Über neue Additionsprodukte des Tetrahydrobenzols[3]). 1 Mol. eines organischen Säureanhydrids in Ggw. von und 4 At. J in absolut äther. Lsg. auf 2 Moll. Cyklohexen resultiert der betreffende *Jodwasserstoff- und Säureester* f. später zeigen wird — *α-Cyklohexandiols-1,2-* von Mar- Verb. $CH_3COO.C_6H_{10}.J$. Gelbes Öl, D.° = 1,61. Zers. t. selbst unter vermindertem Druck. Verb. $CH_3.CH_2$ .J. Gelbes Öl. D.° = 1,64. Die Bildung dieser Verbb. sicht des Vfs. in zwei Phasen vor sich: $CH_3COO.CO.CH_3$ + C_6H_{10} = $CH_3COOC_6H_{10}J$ + $CH_3COOHgJ$, $CH_3COOHgJ$ $_0$ = $CH_3COO.C_6H_{10}J + HgJ_2$. Dieselben Prodd. ent- man in dem Gemisch von Säureanhydrid und HgO letz- s entsprechende Hg-Salz, z. B. Mercuriacetat, ersetzt. *Bsch.*

rossley. *Δ*-1, 3-Dihydrobenzol[4]). — Wird das *Dibrom-zol* vom $Sdp._{29}$ 116 bis 117°[5]) mit konz. alkoh. KOH be- lden sich nur geringe Mengen *Δ-1, 3-Dihydrobenzol*, während d. *Oxytetrahydrobenzoläthyläther* entsteht. Farblose Fl. von ruch, Sdp. 155°. Chinolin spaltet dagegen aus dem *Di-obenzol* 2 Moll. HBr ab unter Bildung von *Δ-1, 3-Dibrom-* $Sdp._{767}$ = 81,5 bis 82°. Das *Δ-1, 3-Dihydrobenzol* addiert unter Bildung von *1, 4-Dibrom-Δ-2-tetrahydrobenzol.* Kri- lasse. Smp. 104,5°. Bei 170° tritt unter HBr-Abspaltung urch Behandlung mit Chinolin wird das *1, 4-Dibrom-Δ-2-zol* unter Abspaltung von 2 HBr in *Benzol* umgewandelt. *Bsch.*

ossley. Das Studium der hydroaromatischen Substanzen. ten über hydroaromatische Substanzen[6]). — Die Abhand-

---

Chem. 336, 310—323. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1114 f. — l. 139, 1029—1031; vgl. auch daselbst 135, 1055; JB. f. 1903, Chem. Soc. J. 85, II, 1403—1423. — [5]) Darst. Ann. Chem. f. 1894, S. 1252. — [6]) Chem. News 90, 168—170.

lung bringt eine Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten über hydroaromatische Verbb. und über die Untersuchungen über *Δ-1, 3 ... hydrobenzol* [1]). Bsc...

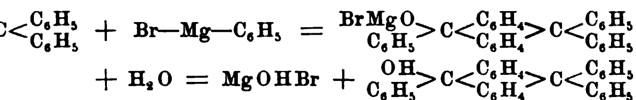
H. Leroux. Tetrahydro- und Dekahydronaphtalin [2]). — *Te... hydronaphtalin*, $C_{10}H_{12}$, entsteht glatt nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens bei 190°. Farblose, schwach nach Naphtalin riechende Fl. Luftbeständig. Sdp. 206° (korr.) D.^{0} 0,984, D.^{20} 0,... n_D^{20} = 1,5402. Durch Chlorieren unter Kühlung erhält man *Te... hydromonochlornaphtalin*, $C_{10}H_{11}Cl$. Färbt sich an der Luft. Fl. Sdp.$_{15}$ = 121 bis 124°, Sdp. 230° unter HCl-Abspaltung. Bei Einw. ... Br in Eisessig entsteht 1. *Tetrahydromonobromnaphtalin*, Sdp.$_{21}$ = ... bis 147°. Sdp. gegen 250° unter Zers. 2. Das *Bromhydrin eines Te... hydronaphtylenglycols*, $C_{10}H_{10}BrOH$, Prismen aus Aceton, Smp. ... (korr.), und 3. ein *Tetrahydronaphtylenglycol*. — *Dekahydronaphta...* $C_{10}H_{18}$, entsteht nach Sabatier und Senderens durch Hydrieren ... *β-Tetrahydronaphtalin* bei 175°. Angenehm mentholartig rieche... Fl. Farblos und luftbeständig. Sdp. 187 bis 188° (korr.). D.^{0} = 0,... D.^{20} = 0,877, n_D^{20} = 1,4675. *Dekahydromonochlornaphtalin*, $C_{10}H_{...}$ Sdp.$_{18}$ = 112 bis 115°. Zers. sich, an der Luft erhitzt, unter HCl-...spaltung. *Dekahydrodichlornaphtalin*, $C_{10}H_{16}Cl_2$, Sdp.$_{18}$ = 145 bis 1... Bsc...

M. Godchot. Tetra- und Oktohydroanthracen [3]). — *Tetrahy... anthracen*, $C_{14}H_{14}$, wird der Hauptsache nach gebildet, wenn man ... thracen nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens bei ... hydriert. Farblose Blättchen aus A. Smp. 89°, Sdp. 309 bis 3... Sublimiert. Die Lsgg. fluorescieren schön blau. Die Verb. ver... leicht 4 H-At. So entsteht bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eise... *Anthrachinon*; bei Einw. von Cl und Br entstehen γ-Dichlor- und γ... bromanthracen. Das Tetrahydroanthracen verhält sich also analog ... Dihydroanthracen. *Oktohydroanthracen*, $C_{14}H_{18}$, bildet sich fast ... schließlich, wenn man nach dem oben erwähnten Verfahren Anthr... bei 200°, Anthrachinon bei 250° und Tetrahydroanthracen bei ... hydriert. Farblose Blättchen aus A. Smp. 71°, Sdp. 292 bis 2... Sublimiert. Die Lsgg. fluorescieren grün. *Pikrat*, $2\,C_{14}H_{18}.C_6H_2($... $(NO_2)_3$, Smp. 80°. Mit Br in CS_2-Lsg. oder Eisessig bilden sich gle...zeitig *Hexahydrodibrom-*, *Oktohydrodibrom-* und *Oktohydromonob... anthracen*. *Oktohydrodibromanthracen*, $C_{14}H_{16}Br_2$, bildet sich vorz...weise. Farblose Nadeln, Smp. 194° (korr.). *Hexahydrodibromanthra...* $C_{14}H_{14}Br_2$. Feine, gelbliche Nadeln, Smp. 162° (korr.); fluoresciert b... Bildet kein Pikrat. *Oktohydromonobromanthracen*, $C_{14}H_{17}Br$, ents... nur in geringer Menge. In den meisten Lösungsmitteln ll. Mit Was...dampf schwer flüchtig. Verliert bei der Destillation im Vakuum ... unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs. *Oktohydrodichloranthra...* $C_{14}H_{16}Cl_2$. Smp. 192° (korr.). *Hexahydrodichloranthracen*, $C_{14}H_{14}$... Smp. 159°, und das flüssige *Oktohydromonochloranthracen* werden ... analoger Weise erhalten. — Oktohydroanthracen liefert bei der O...dation ein *Tetrahydroanthrachinon* und ein *Hexahydroanthracenk...*

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Compt. rend. 139, 672—674...
[3]) Daselbst, S. 604—606; Bull. soc. chim. [3] 31, 1339—1342.

derivate bilden analoge halogensubstituierte Oxydations-
Bsch.

ler und A. Guyot. Synthesen in der Anthracenreihe.
s γ-Triphenyldihydroanthracen und seine Derivate [1]). —
: Löst man *Diphenylanthron* in wenig Bzl. und läßt die
eine äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. eintropfen, so er-
h Zers. des Reaktionsprod. mit angesäuertem W. und Ver-
Ätherbenzollsg. farblose, durchscheinende Kristalle des
-γ-hydroxydihydroanthracens, $C_{32}H_{24}O$, welche bei 120°,
von 1 Mol. Kristallwasser bei 200° schm.



her, $(C_6H_5)(O.CH_3)C<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)_2$, entsteht auf
sied. konz. Toluollsg. des Carbinols zu sied., wenig HCl
$CH_3.OH$. Weiße Blättchen, Smp. 128°. Der *Äthyläther*
wie der Methyläther. Weiße Nadeln, Smp. 250°. *γ-Tri-*
oanthracen, $C_6H_5.CH<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)_2$, entsteht durch
kstaub auf die sied. Eisessiglsg. des Carbinols oder Äthers.
stalle aus Bzl. und A., Smp. 220°. In den meisten Lösungs-
— 2. Verfahren: Behandelt man den durch Einw. von Di-
auf die alkal. Lsg. der Säure erhaltenen *Triphenylmethan-*
ester (weiße Prismen aus Holzgeist, Smp. 98°) mit Phenyl-
omid und zers. die Reaktionsmasse mit angesäuertem
o entsteht die Verb. $C_{33}H_{28}O = (C_6H_5)_2CH.C_6H_4.C$
H_3. Weiße Kristalle aus Toluol und Holzgeist. Smp. 215°.
öst sich in konz. H_2SO_4 zuerst orangerot, jedoch tritt bald
bung Zers. und Bildung von *γ-Triphenyldihydroanthracen*
sser gelingt die Kondensation durch Einleiten von trockenem
die sied. Eisessiglsg. der erwähnten Verb. Die Erwartung
dem γ-Triphenyldihydroanthracen auch durch Einw. von
siumbromid auf den *o-Phtalsäure-* und *o-Benzoylbenzoë-*
ter zu gelangen, wurde getäuscht; die Rk. verläuft in einem
e, und es soll dieselbe Gegenstand weiterer Untersuchungen
ff. sein. *Bsch.*

le und H. Balhorn. Über einen chinoiden Kohlenwasser-
Während chinoide Verbb., welche statt des einen doppelt
O ein C-Atom enthalten, vielfach dargestellt sind, ist es
gelungen, beide O-Atome des Chinons durch C zu ersetzen
bkömmlingen des Chinonbismethylenids oder p-Xylylens,
$:CH \atop :CH$ $>C:CH_2$, zu gelangen. Zur Darst. solcher Körper
mit Erfolg ein Weg eingeschlagen, welcher in der Ab-
Halogen aus p-Xylylenbromiden bzw. -chloriden besteht:
$\rangle.CBr<^R_R \longrightarrow {}^R_R>C:\langle\ \rangle:C<^R_R$. Das p-Xylylen

oc. chim. [3] 31, 979—985; Compt. rend. 139, 9—13. — [2]) Ber.
0.

selbst war allerdings nicht zu erhalten. Reduziert man abe bromid mit $SnCl_2$ und Eisessig, so entsteht Xylylacetat,

$CH_2Br.C_6H_4.CH_2Br \longrightarrow CH_2:C_6H_4:CH_2 \longrightarrow CH_2.C_6H_4.CH_2.$

H

Durch Einführung von Alkylen und besonders Arylen an H entstehen allgemein beständigere Atomgruppierungen. daher versucht, p-Xylylene darzustellen mit Phenyl- an Methylenwasserstoff. So gelang die Darst. von *Tetraphenyl-* *Experimentelles: p-Xylylenbromid* ergibt bei der Redukti Zn und Eisessig ein halogenfreies, weißes Pulver, verm *polymeres p-Xylylen.* Xylylenbromid konnte durch Redukti $SnCl_2$ und Eisessig in *p-Xylylacetat* übergeführt werden. *ω-Hexabrom-p-xylol*, $CBr_3.C_6H_4.CBr_3$, entsteht mit seh Ausbeute durch direktes Bromieren von Xylol, besser dur bromieren von *ω-Tetrabromxylol*, Nadeln vom Smp. 187 *p-Dibenzylbenzol* wird besser als nach der Baeyerschen Met densation von Methylal und Bzl.) durch Kondensation vo Formaldehyd und Essigester als Lösungsmittel unter Anwe konz. H_2SO_4 als Kondensationsmittel bei niederer Temperatu 0°) erhalten. Dibenzylbenzol, aus A. kristallisiert, schm. bei Durch Bromierung in Chloroformlsg. entsteht *Diphenyl-p-xyl* Kristalle aus wenig Bzl., Smp. 112,5°. Kleine Blättchen, meisten Lösungsmitteln. Durch Reduktion des Bromids in alkoh. Lsg. mittels Zn entsteht vermutlich *Diphenyl-p-xyl* $.CH:C_6H_4:CH.C_6H_5$. Analysen fehlen. *Dimethyläther* *phenyl-p-xylylenglycols*, $(C_6H_5)_2(OCH_3).C.C_6H_4.C(OCH$ wurde erhalten aus Phenylmagnesiumbromid und Terephtalsäur ester in Ätherbenzollsg. Das Rohprod. schm. bei 165 bis 1 Analyse diente eine Substanz vom Smp. 181 bis 182,5°, welche nach aus Holzgeist, Bzl. und Ligroin umkristallisiert war. W lich war das Glycol zunächst entstanden, welches dann Methylalkohol ätherifiziert wurde. *Tetraphenyl-p-xylylenbrom* $CBr.C_6H_4.CBr(C_6H_5)_2$, entstand aus dem Dimethyläther bzw mal aus Bzl. umkristallisierten Rohprod. in Eisessig-HBr-Lsg. Tafeln oder Blättchen aus Toluol oder besser aus Äthylenbro unter vorher beginnender Zers. 270 bis 272°. *Tetrapheny*

1,4-Bisdiphenylmethylencyklohexadiën-(2,5), $(C_6H_5)_2C:C<^{C}_{C}$

$:C(C_6H_5)_2$, aus dem vorigen Bromid beim Kochen mit dem Gew. mol. Ag in Benzollsg. bei Lichtabschluß erhalten; rote Nadeln. Smp. 239 bis 242°. Lsg. intensiv gelb bis orange goldgelber Fluorescenz. Am Licht tritt Entfärbung ein. einige Blasen HJ-Gas in CCl_4 und gibt eine Lsg. des Koh stoffs hinzu, so wird momentan J ausgeschieden, nach de fernung die Fl. farblos ist. Ebenso wirkt Aluminiumamal reduzierend. In konz. H_2SO_4 löst sich der Kohlenwasserstoff Farbe.

W. N. Ogloblin. Die Darstellung von Benzol und sei logen aus russischer Naphta nach dem Verfahren von A. N

– Nach diesem Verfahren[2]) werden *Naphta* oder daraus her-
Prodd. einer zweifachen Behandlung unterworfen, erstens bei
550° und gewöhnlichem Druck, zweitens bei 1200° und 2 atm.
Für diese Prozesse lassen sich auch die Naphtaabfälle ver-
jedoch erfolgt die Herstellung aromatischer Verbb. leichter aus
n Naphta, besonders aus der Grosneuschen, die überwiegend
Naphtene enthält. Das angewandte Prinzip der nacheinander
Zers. bewirkt eine wirkungsvolle Dehydrogenisierung der
und ihre Überführung in aromatische Verbb. Die Zers. der
n einem Ofen oder nacheinander in zwei Öfen ohne Druck gibt
Resultate. Vf. beschreibt die Gewinnung des Teers und die
rte Dest. der aromatischen Verbb. ausführlich. Das aus Naphta
e Benzol, sowie die Toluole sind nach Angaben von N. D. Zie-
rei von Thiophen und seinen Homologen. Auch enthalten sie
ydro- und Tetrahydroverbb. Beim Vergleich der quantitativen
an Bzl. und seinen Homologen einerseits aus Steinkohlenteer,
its aus russischer Naphta nach Nikiforoffs Verfahren ge-
n letzteren der Vorzug. Die Abwesenheit von Säuren, Basen,
und anderen Beimischungen macht die Reinigungsprozesse
g, die für die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Stein-
r notwendig sind. *Bsch.*

Klages und Ch. Stamm. Synthese von Benzolkohlenwasser-
urch Reduktion sauerstoffhaltiger Reste. II. Mitteilung[3]). —
n Benzolkohlenwasserstoffe von der Art des Isodurols herge-
er von A. Claus benutzte Weg der Reduktion fettaromatischer
urch HJ erwies sich beim *Acetomesitylen* nicht durchführbar,
Keton hierbei in Mesitylen und Essigsäure zerfiel. Das Aceto-
läßt sich dagegen zu Äthylmesitylen reduzieren, wenn man
eton durch Na und A. zunächst 2 H-Atome anlagert und das
Carbinol mit HJ reduziert. Diese Synthese ist wichtig für
en Homologen des Äthylmesitylens, die sich weder durch Re-
er entsprechenden Ketone, noch durch Reduktion der Mesityl-
erhalten lassen. Die Isodurole gehen beim Erhitzen auf höhere
uren mit HJ unter Abspaltung des mittelständigen Komplexes
len über und zwar Isodurol bei 160 bis 180°, Äthylmesitylen
Propylmesitylen bei 250°; nur Heptylmesitylen blieb bei
verändert. Von den vier anscheinend gleichwertigen CH_3-
des Isodurols, $C_6H_2(CH_3)_4$ = 1, 2, 3, 5, wird also nur eine, die
dige, leicht abgespalten. *Isodurol*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH_3$, wurde
tig aus Brommesitylen dargestellt. Mit rauchender H_2SO_4
eine *Sulfosäure*. Glänzende Blättchen aus Bzl. Smp. 79 bis
100° wird aus der freien Sulfosäure durch Phosphorsäure die
ippe unter Rückbildung von Isodurol wieder abgeschieden.
mieren der Sulfosäure entsteht *Dibromisodurol*, derbe Kristalle,
°. Beim Erhitzen mit HJ spaltet das Dibromisodurol beide
und eine CH_3-Gruppe ab und liefert *Mesitylen*. Isodurol mit
127°) 6 Stdn. auf 180 bis 200° erhitzt, gibt *Mesitylen*. *Äthyl-*

eitschr. Farb. Textil-Chem. **3**, 293—294. — [2]) Daselbst S. 179. —
, 1715—1721; vgl. JB. f. 1903, S. 1125 ff. — [4]) Ber. **37**, 924.

mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.CH_3$, kann entweder durch Redukt des *Vinylmesitylens* mittels Na und A. oder durch Erhitzen des *Äth mesitylcarbinols* mit HJ auf 120° erhalten werden. Durch Lösen Äthylmesitylen in rauchender H_2SO_4 entsteht eine *Sulfosäure*, der des Isodurols ähnlich ist. Durch Frwärmen mit H_3PO_4 zerfällt in ihre Komponenten, beim Schütteln der wäss. Lsg. mit Br in *Dibr äthylmesitylen* vom Smp. 59 bis 60°. (Der Smp. des letzteren, wie Töhl und Tripke[1]) mit 219° angeben, ist unrichtig.) *Propylmesity* $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.C_2H_5$, wurde aus *Mesityläthylcarbinol*[2]) durch hitzen mit rotem P und HJ auf 130° erhalten. Farbloses Öl Mesitylengeruch, Sdp. 221°. Die *Sulfosäure* des Propylmesitylens lie mit Lsgg. von NaCl und $CuSO_4$ kristallinische Niederschläge. Pro mesitylen wird beim Frwärmen der Sulfosäure auf 100° mit H_3 zurückgebildet. *Isobutylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.CH(CH_3).C$ wurde durch Reduktion von *Mesitylisopropylcarbinol* mittels HJ rotem P gewonnen. Farbloses Öl von esterartigem Geruch, $Sdp._{24}$ bis 127°. $Sdp._{745}$ 228 bis 230°. Die *Sulfosäure* des Isobutylmesity wird durch Erwärmen mit H_3PO_4 auf 100° gespalten. Mit Lsgg. NaCl, $MgSO_4$ oder $CuSO_4$ liefert sie kristallinische Niederschläge. Br entsteht ein öliges, bald erstarrendes *Bromid*. *Isopentylmesity* $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2.CH_2.CH.(CH_3).CH_3$, entsteht, wie die vori Kohlenwasserstoffe, durch Reduktion des entsprechenden Carbin $Sdp._{19}$ 133 bis 135°, $Sdp._{747}$ 241 bis 243°. Isopentylmesity blieb beim Erhitzen mit HJ auf 200° unverändert. *Sulfosäure* Isopentylmesitylens, ölige Fl., ll. in W. Beim Behandeln mit Br e steht *Dibromisopentylmesitylen*, farblose Nadeln, Smp. 44°. *Heptylm tylen*, $(CH_3)_3C_6H_2.C_6H_{13}$, $Sdp._{15}$ 157 bis 158°, $Sdp._{750}$ 271 bis 2 Farbloses Öl von schwachem Geruch. Beim Erhitzen mit HJ auf 2 unverändert. *Sulfosäure* aus konz. Lsg. durch $MgSO_4$ in Form voluminösen Mg-Salzes fällbar. *Bsch*

J. Lavaux. Einwirkung von Methylenchlorid und Aluminiu chlorid auf Toluol[3]). — Vf. hat die Einw. von $CH_2Cl_2 + AlCl_3$ n Friedel und Crafts und diejenige von $CHBr_2.CHBr_2 + AlCl_3$ Toluol versucht und gefunden, daß man nach beiden Verfahren fast gleichen Prodd. erhält und stets Gemische verschiedener Körper. dem Reaktionsgemisch nach Friedel und Crafts konnten erhal werden: wenig *Benzol*, ferner *Xylol* und dessen höhere Homolo *Di-m-* und *Di-p-tolylmethan*, *β-Methylanthracen* und *3 isomere Dimeth anthracene* vom Smp. 240°, 244,5° und 86°. Das von Friedel u Crafts angegebene *Dimethylanthracen* vom Smp. 232° ist ein misch der beiden Isomeren vom Smp. 240 und 244,5°. Das Anschütz beschriebene Reaktionsprod. vom Smp. 225° besteht aus z *Dimethylanthracenen* vom Smp. 240 und 244,5° und dem *β-Meth anthracen*. Die Hauptreaktionsprodd. nach Friedel und Craf Methode sind *Ditolylmethan* und zwei *Dimethylanthracene* vom Sm 240 und 244,5°. Wendet man wenig $AlCl_3$ an, so entsteht viel *tolylmethan* und wenig *Dimethylanthracen*. Die Bildung des *Dimeth*

---

[1]) Ber. 28, 2462; JB. f. 1895, S. 1516. — [2]) Daselbst. — [3]) Compt. re 139, 976—978.

ht sich nach der Formel: $3\,CH_2Cl_2 + 2\,C_6H_5.CH_3$
$CH\diagdown$
$\;|\;\;\;\;\;>C_6H_3.CH_3 + CH_3Cl + 5\,HCl$. Die Rk. ver-
$CH\diagup$
denen Phasen, und zwar entsteht durch Einw. von
auf Toluol zuerst *Ditolylmethan*, welches durch ein
Cl_2 in *Dimethylhydroanthracen* übergeht, welch letz-
drittes Mol. CH_2Cl_2 unter Bildung von CH_3Cl in *Di-*
verwandelt wird. Das Chlormethyl bildet Xylol; gleich-
eil des Toluols durch $AlCl_3$ demethyliert und dimethy-
les entstandenen Benzols bildet mit 1 Mol. Toluol und
-*Methylanthracen*. *Bsch.*

in und H. D. Law. Elektrolytische Oxydation der
e der Benzolreihe. I. Teil. Kohlenwasserstoffe, welche
enthalten [1]). — Vff. fanden, daß, wenn eine Emulsion
verd. H_2SO_4 oder kaustischem Alkali elektrolysiert
verbrennt. Wird aber eine Mischung von Aceton und
odenkammer elektrolysiert, so wird *Benzaldehyd* ge-
r Überschuß an Aceton in der Mischung nicht groß
usbeute an Benzaldehyd nur gering und unter den
ltnissen nicht über 8 Proz. Es wurden 550 bis 600 ccm
Toluol mit 250 ccm verd. H_2SO_4 gemischt. Außer Benz-
ne geringe Menge eines Prod. gewonnen, welches wahr-
lalkohol oder ein Kondensationsprod. mehrerer Moll.
ner wurden *o-*, *m- und p-Xylol*, *Mesitylen* und *Pseudo-*
ichen Bedingungen oxydiert. In jedem Falle wurde der
noaldehyd gebildet, gelegentlich auch geringe Mengen
In keinem Falle wurde die betreffende Säure erhalten.
ylol war die Ausbeute an Aldehyd 25 bis 35 Proz.,
icht über 10 Proz. Entgegen sonstigen Erfahrungen
ylol leichter zu verbrennen als o- und p-Xylol. Beim
eudocumol wurden ebenfalls die *Monoaldehyde* erzeugt;
ne Mischung der drei möglichen Isomeren. Die Unter-
n mit Kohlenwasserstoffen fortgesetzt, welche andere
ethylgruppe, ferner gemischte Gruppen enthalten. *Bsch.*

nd N. O. Jones. Die chemischen Reaktionen des
II. Teil. Reaktion mit aromatischen Kohlenwasser-
wart von Aluminiumchlorid. Synthese der Aldehyde
rivate [2]). — *Nickelcarbonyl* reagiert weder mit $AlCl_3$
anderen Metallchloriden, noch mit aromatischen Kohlen-
in. Läßt man aber eine Mischung von Nickelcarbonyl
Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol oder Toluol, auf $AlCl_3$
irken, so entweicht HCl, ohne daß merkbare Tempe-
r dunkel werdenden Mischung eintritt. Die Rk. wurde
lte auch noch bei 100° vorgenommen. Im ersteren
aus *Benzol Benzaldehyd* und Spuren höher siedender
t die Menge des Benzaldehyds gering, während in der
racen gebildet wird. Die Bildung von Anthracen in

s 90, 232. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 212—222.

der Wärme aus dem vorgebildeten Benzaldehyd versuchen Vff. sc erklären, daß die Reduktion des letzteren durch das aus der Zers. Nickelcarbonyl stammende Ni bewirkt wird. *Toluol* gibt *p-Tolylald* und *2,6-Dimethylanthracen*, Smp. 215 bis 216°. — Aus *m-Xylol* steht *2,4-Dimethylbenzaldehyd* und ein *Tetramethylanthracen* vom S 280°, wahrscheinlich *1,3,5,7-Tetramethylanthracen*. *Mesitylen* gibt *Aldehyd*. *Naphtalin* gibt weder in der Kälte noch beim Erhitzen e Aldehyd, sondern es entsteht ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{16}H_{12}$, und harzige Substanzen von sehr hohen Sdpp., welche Kondensationspr zu sein scheinen. Der *Kohlenwasserstoff*, $C_{16}H_{12}$, schm. bei 180 bis und ist vielleicht identisch mit dem von Bischoff[1]) durch Behand von Naphtalin mit CH_3Cl und $AlCl_3$ erhaltenen Prod., oder auch dem aus *Ruficoccin* oder *Coccinin* bei der Dest. mit Zn erhaltenen Bei der Einw. von Nickelcarbonyl und Benzol auf $AlBr_3$ fand eben Rk. statt, aber es bildete sich *weder Benzaldehyd noch Anthracen*, dern ein kristallinisches Prod. vom $Sdp._{30}$ 300°, ferner ein Öl von höherem Sdp. Das kristallinische Prod. (glänzende Blättchen aus schmolz bei 181 bis 181,5° und schien identisch zu sein mit dem Naphtalin erhaltenen (siehe oben), da eine Mischung mit diesem e falls bei 181 bis 181,5° schmolz. *Bsc*

W. Mc Kee. Über die Zersetzung des Benzols bei hohen Te raturen[2]). — Die pyrogenetischen Rkk. bei der Herstellung von Koh gas und carburiertem Wassergas nehmen folgenden Verlauf, wenn von den Gasölen, welche höhere normale Paraffine enthalten, ausg Höhere Paraffine ⟶ niedere Paraffine ⟶ Olefine ⟶ Acety ⟶ Benzole ⟶ Diphenyl usw. ⟶ Naphtalin usw. ⟶ teerige Subs ⟶ Kohle und Wasserstoff. Der hohe Wert des *Benzols* als Carbu mittel zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases ist bekannt; eb weiß man, daß Naphtalin und Diphenyl sich in den Apparaten Rohrleitungen in fester Form abscheiden und dieselben versto Von Wichtigkeit erschien dem Vf. daher die Feststellung der Überga temperaturen dieser Stoffe. Vf. verwendete zu dieser Bestimmung e komplizierten, in Skizze dem Original beigefügten elektrischen Ofen dem Benzol tropfenweise verdampft. Die Dämpfe wurden verschie hohen, mittels des Pyrometers von Le Chatelier gemessenen Te raturen ausgesetzt, wieder verdichtet und auf die Zersetzungspr geprüft. Von 448° an zeigte sich eine Zers. der Dämpfe, die d Erhöhung des spez. Gew. der kondensierten Fl. konstatiert wurde; 562° an zeigten sich Kristalle im Rückstande des wieder verdicht und verdunstenden Bzl. Aus einer Kurve ist eine ziemlich starke Z vor 700° wahrnehmbar, so daß es nicht vorteilhaft erscheint, das zw Carburierung des Leuchtgases zugefügte Carburiermittel höher als 7 zu erhitzen. *Bsc*

Wl. Gulewitsch. Über eine zwischen Aluminium, Quecksil chlorid und Benzol verlaufende Reaktion[3]). — Die von Radzie nowski[4]) modifizierte Friedel-Craftssche Rk. besteht bekann darin, daß man an Stelle von $AlCl_3$ eine Mischung von Al-Pulver

---

[1]) Ber. 23, 1905 u. 3200; JB. f. 1890, S. 845. — [2]) Chem. Soc. Ind. J 403—404. — [3]) Ber. 37, 1560—1564. — [4]) Ber. 28, 1139; JB. f. 1895, S.

endet. So gut diese Methode bei der Synthese rein aroma-ne anwendbar ist, so versagt sie nach Angabe des Vfs. bei chen Verbb. — Übergießt man ein Gemisch von 10 g Al--Band und 151 g $HgCl_2$ mit 15 g Bzl., so gerät das Gemisch · Zeit ins Sieden, und es entweichen dunkelgraue Dämpfe. m es auch zur Selbstentzündung. Fügt man aber, sobald let, noch 43 g des Kohlenwasserstoffs hinzu, so verläuft die Das Al und $HgCl_2$ gehen unter geringer HCl-Entbindung hrend Hg ausgeschieden wird. Es entsteht eine rotbraune nunmehr mit CS_2 und Acetylchlorid 30 bis 35 Proz. der 1 Menge *Acetophenon* liefert. Über H_2SO_4 scheidet das gsam durchsichtige, gelbe, sechsseitige Tafeln von der Zus. [g ab, welche eine *Doppelverb. des Mercurosalzes der Alu-erstoffsäure mit Benzol* sind. Durch H_2O werden die Kri-Abscheidung von HgCl zers.; bei raschem Verlaufe der tritt auch Hg auf. Beim Kochen mit Bzl., mit HgCl und it, wenn auch schwieriger, $Hg.AlCl_4.C_6H_6$. Bei Verwendung wird das Chlorid des Al zum Chlorür red. Beim Kochen $HgCl_2$-Lsg. mit $AlCl_3$ bildet sich Quecksilberchlorür neben HgCl ist in Bzl. und anderen aromatischen Kohlenwasser-während es von P. Ä., Decan, Hexan und CS_2 nicht gelöst zdem ist die Bildung von Analogen der öligen Doppelverb. abhängig von der Löslichkeit des $HgCl_2$ in diesen Kohlen-1. In Amylen, Caprylen und Terpentinöl ist $HgCl_2$ auch agiert mit diesen Agenzien das Gemisch von $Al + HgCl_2$ lb sie zur Darstellung von Ketonen auch nicht geeignet sind.

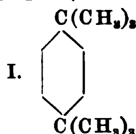
Bsch.

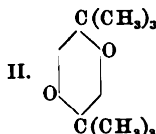
ries und Valentin Weiss. Über das Ozobenzol[1]). — Das l[2]) zuerst beschriebene *Ozobenzol* hat die Formel $C_6H_6O_9$, *ltriozonid.* Erhältlich durch Einleiten eines 5%igen Ozon-rend 1 bis 2 Stunden in thiophenfreies, über Na destilliertes is 10°. Weiße, amorphe, sehr explosible Masse, gibt mit eine kristallinische, noch leichter explodierbare Modifikation. Kochen mit W. unter Bildung von *Glyoxal* gespalten. *Se.*

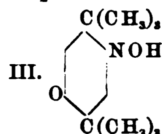
tker. Über die Butylbenzole[3]). — Vf. berichtet über die igenschaften von Butylbenzolen. *Monobutylbenzole: Tertiäres* wurde gewonnen durch Sättigung des geschmolzenen *ter-alkohols* mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur. *Tertiärer* , Smp. 25°, $n_D^{18,5} = 1,38888$, $n_D^{25} = 1,38705$. *Tertiäres* , Sdp. 52°, $n_D^{17,8} = 1,38686$. Das Chlorid liefert bei Be-it $AlCl_3$ in Bzl.-Lsg. unter den früher[4]) beschriebenen Be-ausschließlich *tertiäres Butylbenzol*, $Sdp._{760}$ 168,2° (korr.), 724. *Isobutylchlorid* vom Sdp. 68 bis 69° und $n_D^{17,8} = 1,39701$ neben wenig tertiärem Butylchlorid, wenn Isobutylalkohol)8,5° und $n_D^{18,5} = 1,39731$ mit HCl-Gas gesättigt und unter zt wird. Aus 100 g Isobutylchlorid wurden bei der Be-

37, 3431—3433. — [2]) JB. f. 1895, S. 1689 f. — [3]) Bull. soc. chim. -971. — [4]) Daselbst [3] 25, 843 (1901).

handlung mit 15 g $AlCl_3$ und 1 kg Benzol 120 g Butylbenzole vom 160 bis 180° erhalten, welche größtenteils aus *tertiärem Butylb* und wenig *Isobutylbenzol* bestanden. — *Sekundäres* und *n-Butylb* waren nicht gebildet. Es ist bekannt, daß Isobutyl durch $AlCl_3$ Umlagerung in tertiäres Butyl erfährt. In diesem Falle ist die genügende Umlagerung wohl auf die unzureichende Menge $AlCl_3$ zur zuführen. Die gleiche Umlagerung kann auch durch rauchende H_2 bewirkt werden, denn aus Isobutylalkohol, Benzol und rauche H_2SO_4 bildet sich ebenfalls tertiäres Butylbenzol. Die Ausbeute auch bei Anwendung der Hälfte der von Verley vorgeschrieb Menge rauchender H_2SO_4 eine gleich gute. Die Rk. ist nur bei B alkohol anwendbar und nicht eine allgemeine. *Dibutylbenzole:* Bei Verleyschen Rk. bildet sich neben dem Monobutylbenzol auch die Hälfte Dibutylbenzol, doch nicht, wie Verley annimmt, Diisobu benzol, sondern *tertiäres p-Dibutylbenzol* (I), welches farblose Kris vom Smp. 76° bildet. $Sdp._{760}$ 236,5° (korr.). Oxydiert man 20 Tle. Kohlenwasserstoffs in 500 Tln. Eisessig mit 135 Tln. CrO_3, so e man in geringer Menge *tertiäre p-Butylbenzoësäure*, $(CH_3)_3C.C$ .COOH, weiße Kristalle, Smp. 164°, und *tertiäres p-Dibutylch* $C_{14}H_{20}O_2$ (II), citronengebe Kristalle, Smp. 152,5°, aus A. O $C_{14}H_{21}O_2N$ (III), blaßgelbe Kristalle aus P.Ä., Smp. 209°.







Es tritt hier also der O bei der Oxydation zuerst in den Benzol dann in die Seitenkette. Bei der oben beschriebenen Rk. bilden außer dem erwähnten Dibutylbenzol noch andere flüssige *Dibutylben* aber in untergeordneten Mengen. *Bsc*

A. Klages. Zur Kenntnis der Styrole. IV. Mitteilung. In meinschaft mit Ch. Stamm [1]). — *Vinylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:$ wird durch Na und A. in *Äthylmesitylen* übergeführt [2]). Beim Erhi mit P und HJ auf 200° entsteht *Mesitylen*. *Propionylmesitylen*, f loses Öl von schwachem Geruch. Spez. Gew. und Sdp. decken sich früheren Angaben. *Mesityläthylcarbinol*, $Sdp._{14}$ 142°, liefert beim handeln mit HCl und Erhitzen mit Pyridin auf 125° *Propenylmesit* $Sdp._{18}$ 109 bis 110°, $Sdp._{745}$ 223 bis 224° (i. D.), $d_4^{21} = 0,8$ $n_D^{21} = 1,5229$. Wird Propenylmesitylen mit P und HJ bei 200° so entsteht *Propylmesitylen*. Ganz analog verhalten sich *Isobute* *Pentenyl-* und *Heptenylmesitylen*. *Isobutyrylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2$ $.CH(CH_3).CH_3$, entsteht aus Mesitylen (60 g), Isobutyrylchlorid (8 in CS_2 gelöst, durch Einw. von Al_2Cl_6 (80 g), Ausbeute 80 g, $Sdp._{20}$ 1 $d_4^{20} = 0,9664$. Durch Reduktion des Ketons mit Na und A. resul *Isopropylmesitylcarbinol*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH.(OH).CH.(CH_3).CH_3$. F loses zähflüssiges Öl von schwachem Geruch. $Sdp._{19}$ 149 bis 1 $d_4^{19} = 0,9727$. Das *Phenylurethan* des Carbinols bildet sich beim

1) Ber. 37, 924—931. — 2) Vgl. Ber. 36, 1644; JB. f. 1903, S. 112

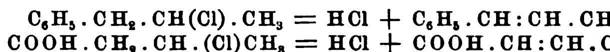
opropylmesitylcarbinol (2 Tle.) mit Phenylisocyanat ($1^1/_2$ Tle.) P. Ä., Smp. 169°. Das *Chlorid des Carbinols* wird in äther. trockenes HCl-Gas erzeugt. *Isobutenylmesitylen* wird aus beim Erhitzen mit trockenem Pyridin im Rohre auf 125° arbloses Öl, $Sdp._{14}$ 118 bis 120°, $Sdp._{745}$ 226 bis 227°, 00, $n_D = 1{,}5162$ bei derselben Temperatur. Das *Dibromid* *Nitrosochlorid des Isobutenylmesitylens*, $C_{13}H_{18}NOCl$, wurde gekühlten Lsg. des Styrols in Äthylnitrit durch Zusatz ɔfen Acetylchlorid abgeschieden. Farblose Nadeln, Smp. ι. *Isovalerylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2.CH.(CH_3)$ e aus Mesitylen (90 g), Valerylchlorid (100 g) in CS_2-Lsg. : von Al_2Cl_6 (120 g) gewonnen. Ausbeute 120 g. $Sdp._{20}$ oses Öl von schwachem Geruch, $d_4^{24} = 0{,}9394$. Bildet kein ı. *Isobutylmesitylcarbinol*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH(OH).CH_2$ H_3, $Sdp._{21}$ 164°. Farbloses Öl von schwachem Geruch. 0. Das *Chlorid* entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in ig. des Carbinols. *Pentenylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2CH:CH$ CH_3, farbloses Öl von esterartigem Geruch, $Sdp._{22}$ 136°, bis 240, $d_4^{20} = 0{,}8901$, $n_D = 1{,}5114$ bei der gleichen Das *Dibromid*, $C_{14}H_{20}Br_2$, ist ein farbloses zähes l. Das *d* des *Pentenylmesitylens* kristallisiert aus A. in glänzenden ln. Smp. 185° unter Zers. Aus einer mit Eis gekühlten rols in Äthylnitrit scheidet es sich auf Zusatz von einigen tylchlorid als wl. Kristallpulver ab. Unl. in Ä., wl. in A., Ligroin. *Heptoylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_{13}$, wird ı (70 g), Heptylsäurechlorid (85 g) in CS_2-Lsg. unter Zusatz 85 g) gewonnen. Ausbeute 100 g. Das Keton ist ein farb- schwachem Geruch. $Sdp._{15}$ 172°, $d_4^{17} = 0{,}9384$. *Hexyl-ol*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH(OH)C_6H_{13}$, dickflüssiges geruchloses 94°, $d_4^{17} = 0{,}9462$. *n-Heptenylmesitylen*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH$ $H_2.CH_2.CH_2.CH_3$, wurde aus dem *Chlorid des Carbinols* 7stündiges Erhitzen im Rohr mit Pyridin (40 g) gewonnen. g. $Sdp._{23}$ 170 bis 171°, Sdp. bei gewöhnlichem Druck $d_4^{17} = 0{,}8844$, $n_D = 1{,}5136$. Farbloses Öl von schwachem mit Br ein öliges *Dibromid*, $C_{16}H_{24}Br_2$, gibt. Das *Nitroso-* *Heptenylmesitylens*, $C_{16}H_{24}NO.Cl$, entsteht beim Auflösen n Äthylnitrit und Hinzutröpfeln von Acetylchlorid. Kaum in kaltem A., Eisessig und Ligroin. Aus diesen Lösungs- allisiert es in flimmernden Blättchen. Smp. 160° unter Zers. *Bsch.*

ges. Zur Kenntnis der Styrole. V. Mitteilung [1]). — Die en nach der Stellung der Arylgruppe zur Äthylendoppel- geteilt in Δ^1-, Δ^2-, Δ^x-Styrole, je nachdem dieser Rest be- er entfernt zur Äthylendoppelbindung orientiert ist. So Δ^1-Styrole $C_6H_5.CH:CH.R$, Δ^2-Styrole $C_6H_5.CH_2.CH$ Körperklassen, von denen nur die Δ^1-Styrole genauer be-

---

37, 1721—1726.

kannt sind, und welche im engeren Sinne Styrole heißen. In de
wirkt die Arylgruppe auf die Reduktionsfähigkeit der Methy
bindung genau so ein wie die Carboxylgruppe in den $\alpha\beta$-ung
Säuren, nur ist die Wirkung der Arylgruppe nicht eine gleich
wie die der Carboxylgruppe, sondern durch Kernsubstitution
fizierbar. Die Bildung der Δ^1-Styrole aus 2^1-halogenisierten
entspricht derjenigen der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren aus β-halog
Fettsäuren. Die eintretende Doppelbindung stellt sich do
Richtung zur Carboxylgruppe, hier zum Benzolkern ein:

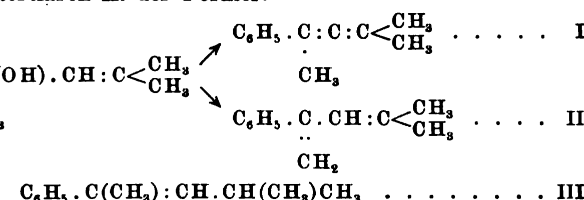


$$C_6H_5.CH_2.CH(Cl).CH_3 = HCl + C_6H_5.CH:CH.CH$$
$$COOH.CH_2.CH.(Cl)CH_3 = HCl + COOH.CH:CH.C$$

Vf. gibt eine Übersicht über reduzierbare und nicht reduzierba
und Säuren. Aus der Reihe der nicht reduzierbaren Styrole
Gemeinschaft mit H. Haehn folgende hergestellt: *Metho-(2*
(1¹)-yl-benzol, $C_6H_5.CH:C(CH_3).CH_3$, wurde aus dem C
Dimethylbenzylcarbinols erhalten. Zur Darstellung des *Dimet*
carbinols vereinigt man in äther. Lsg. 4,8 g Mg-Band, 30 g C
15 g Phenylessigester miteinander. Ausbeute 9 g. Farblos
Öl, Sdp.$_{14}$ 127 bis 128°. Erstarrt in der Kälte zu langen, g
Nadeln vom Smp. 24°. D.$_4^{19}$ = 0,9774. Das *Phenylurethan des*
bildet sich leicht in der Kälte; es wird durch heißes Bzl.
gleichzeitig entstandenen Diphenylharnstoff getrennt. Nadeln
96°. Das *Chlorid des Carbinols*, ein intensiv cymolartig
Öl, liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf 125° *Metho-(2¹)-prop*
benzol. Lichtbrechende, bewegliche Fl. von blumenartigem
Sdp.$_{14}$ 76 bis 77°, Sdp.$_{761}$ 181 bis 182°, D.$_4^{14,5}$ = 0,9022, n_D =
Bei Reduktion mittels Na und A. blieb das Styrol unverände
(2¹)-buten-(1¹)-yl-benzol, $C_6H_5.CH:C(C_2H_5)CH_2.CH_3$, wurd
aus dem Chlorid des Diäthylbenzylcarbinols. *Diäthylbenz*
$(C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)C(OH).C_2H_5$, entsteht mit 65 Proz. Aus
Magnesiumjodäthyl und Phenylessigester. Dickes, geruchloses
135°, Sdp.$_{755}$ 243 bis 245°, D.$_4^{19}$ = 0,9782. *Phenylurethan des*
Smp. 98°. Das *Chlorid des Carbinols* liefert, mit Pyridin au
hitzt, *Ätho-(2¹)-butenylbenzol.* Dünnflüssiges Öl. Sdp.$_{18}$ 9
Sdp. 204 bis 206 unter gewöhnlichem Druck, aber unter geri
Das *Dibromid* ist ein Öl. *Nitrosylchlorid*, Smp. 99°. Mit Per
entsteht Benzoësäure, mit konz. H_2SO_4 weißes klebriges S
Na + A. ohne Einw. *Ätho-(1¹)-metho-(2¹)-propen-(1¹)-yl-ben*
$.C(C_2H_5):C(CH_3).CH_3$, konnte aus dem Chlorid des Phenyl
äthylcarbinols, $(C_6H_5)(C_2H_5)C(OH)CH(CH_3).CH_3$, erhalten
welch letzteres aus Magnesiumjodäthyl und Isobutyrylbe
gestellt wurde. Das *Phenylisopropyläthylcarbinol* ist ein farblo
schwachem Anisgeruch. Sdp.$_{18}$ 114 bis 116°, Sdp. 224 bis 2
Zers. Das *Chlorid des Carbinols*, ein dünnflüssiges, angenehm
Öl, geht beim Kochen mit der 4fachen Menge Pyridin über
methopropenylbenzol. Farbloses Öl. Sdp.$_{15}$ 83 bis 84°, Sdp.$_{7}$
207°. Bildet *kein Nitrosylchlorid.* Mit Br entsteht ein *Dibro*
Styrol wird durch Na + A. nicht wesentlich verändert. *Propo-(*
(2¹)-propen-(1¹)-yl-benzol, $C_6H_5C(C_3H_7):C(CH_3).CH_3$, entst

se aus dem Chlorid des *Phenylpropylisopropylcarbinols.* $H_5)(C_3H_7)C(OH).CH(CH_3)CH_3$, war aus Jodpropyl-obutyrylbenzol bereitet. Sdp.$_{13}$ 116 bis 117°, Sdp.$_{759}$ üssiges Öl, $D._4^{19} = 0{,}9681$. Das *Chlorid des Carbinols* riechendes Öl. Durch Erhitzen des Chlorids des idin wurde das *Propo-(1¹)-metho-(2¹)-propen-(1¹)-yl-* Dünnflüssiges, styrolartig riechendes Öl. Sdp.$_{12}$ 94 bis bis 212°. Na + A. sind ohne Einw. Das Dibromid ohlenwasserstoff zeigt $D._4^{16} = 0{,}8897$, $n_4^{16} = 1{,}5070$. *Bsch.*

Zur Kenntnis der Styrole. VI. Mitteilung[1]). — Vf. *der Styrole*, auf welche hier nur verwiesen werden Stellung der Äthylendoppelbindung zur Arylgruppe ole ein in Δ^1-, Δ^2-, und Δ^x-Styrole. Für die Benzol- die noch eine Doppelbindung mehr in der Seitenkette Vf. den Namen „*Styrolene*" vor. Kohlenwasserstoffe Bindungen in der Seitenkette werden „*Styrodiëne*", „*Styrotriëne*" genannt usf. Kohlenwasserstoffe der tyrolene waren bisher nicht bekannt. Der einfachste eihe würde das *Phenylallen*, $C_6H_5.CH:C:CH_2$, sein, tellung Vf. gemeinsam mit Klenk berichten wird. h ein *trimethyliertes Phenylallen*, $C_6H_5.C(CH_3):C$ alten, das sich durch Einw. von Brombenzolmagnesium guter Ausbeute bildet. Es entsteht aus dem sich tertiären A. der Formel:



$C_6H_5.C:C:C<^{CH_3}_{CH_3}$ (mit CH_3) I

OH).CH:C<$^{CH_3}_{CH_3}$

$C_6H_5.C.CH:C<^{CH_3}_{CH_3}$ (mit CH_2) II

$C_6H_5.C(CH_3):CH.CH(CH_3)CH_3$ III

ist nach Schema I. Der Kohlenwasserstoff bildet ein ert bei der Oxydation *Acetophenon* und bei der Re-hebung nur einer Doppelbindung in Δ^1 ein *Δ^2-Hexenyl-* $(CH_3).CH:C(CH_3).CH_3$. Wäre in Δ^2 die Doppel-en, so würde ein Δ^1-Hexenylbenzol (Formel III) essen Reduktion zu Hexylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3)CH_2$ ätte erfolgen müssen. Um sicher in diesen Schlüssen *Δ^1-Hexenylbenzol* (Formel III) aus Isobutylmagnesium-henon dargestellt und durch Reduktion mit Na + A. *Hexylbenzol* reduziert. *Experimentelles: Dimetho-1¹, 1²)-yl-benzol (Trimethophenylallen)*, aus Brombenzol, yd in äther. Lsg. nach Grignard hergestellt, ist ein k lichtbrechendes Öl von Citronengeruch, Sdp.$_{20}$ 107 18 bis 220°. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in H_2SO_4-h Oxydation mittels Chromsäure wird *Acetophenon*

01—2317.

gebildet. Mit überschüssigem Br entsteht das *Tetrabromid de* *phenylallens*. Geruchloses, zähflüssiges Öl. *Dimetho-(1¹, 1³)-bu* *benzol*, $C_6H_5.CH(CH_3).CH:C(CH_3)CH_3$, wird durch Red *Trimethophenylallens* mittels Na und A. erhalten. Farblos Geruch des Geraniumöls. Sdp.$_{19}$ 98 bis 100°, Sdp.$_{755}$ 21(Das *Nitrosylchlorid* bildet sich spärlich. Smp. 140°. Das ist ein leicht bewegliches farbloses Öl. *Dimetho-(1¹, 1³)-bu* *benzol*, $C_6H_5.C(CH_3):CH.CH(CH_3)CH_3$. Die Einw. von Iso magnesium auf Acetophenon ergab ein farbloses Öl, das si Gemisch von unverändertem Acetophenon, *Dimethobutylolbe* $.C(OH)(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CH_3$, und *Dimethobutenylben.* Das Carbinol ist ein zähflüssiges Öl. Sdp. 110 bis 112°. leiten von gasförmiger HCl in die äther. Lsg. der Fraktion v und Styrol entsteht dasselbe *Chlorid*. Mit Pyridin gekocht, *Dimethobutenylbenzol*, welches von dem beigemischten Acet der Weise getrennt wird, daß man letzteres mittels salzsaur hydrazins als Acetophenonphenylhydrazon abscheidet. *Dime* *benzol*, leicht bewegliches Öl, Sdp.$_{20}$ 99 bis 101°. *Sekundä* *benzol [Dimetho-(1¹, 1³)-butylbenzol]*, $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2$ $.CH_3$, entsteht durch Reduktion des entsprechenden Styrols r A. Dünnflüssiges, nach Möhren riechendes Öl, Sdp.$_{13}$ 84° gewöhnlichem Druck 197°. *Hexylbenzolsulfosäure* aus Hexyll rauchender H_2SO_4. Bildet gut kristallisierende Salze: Ba(C $+ H_2O$; $(C_{12}H_{17}SO_3)Na + 1^1/_2 H_2O$; $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Mg + 3$ *Kohlenwasserstoffe der Gruppe der $\Delta^{1,3}$-Styrolene* lassen sic durch Reduktion in Δ^2-Styrole überführen. *1-Phenylbutad* $.CH:CH.CH:CH_2$, läßt sich außer aus *Methylstyrolcarbinol* dadurch erhalten, daß man Magnesiumjodmethyl in Ä. auf Zi einwirken läßt. Das *Phenylbutadiën* erstarrt bei — 35° zu Kristallblättchen. Der Smp. des *Dibromids* war 94°, der *bromids* 146° (Riiber 151°); ein zweites *Tetrabromid* vom konnte nicht erhalten werden. *1-Phenylbuten-2 (Δ^2-Bute* $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_3$, entsteht durch Reduktion von Phen mittels Na und A. *Δ^2-Butenylbenzol*, dünnflüssiges Öl, S Sdp.$_{765}$ 176°. Das *Dibromid* ist ein Öl. Die Oxydation de wasserstoffs mittels O_3 führte Harries nach seiner Methode erhielt *Phenylessigaldehyd* (*Oxim*, Smp. 103,5°). *Umlag* *Δ^2-Phenylbutens in Δ^1-Phenylbuten.* Erhitzt man Phenylbu alkohol. KOH längere Zeit auf 160 bis 180°, so erhält man e Sdp. 188°, welches ein *Dibromid* liefert, das sich identisch dem *Dibromid des Δ^1-Phenylbutens*, $C_6H_5.CHBr.CHBr.$ welches Perkin durch Addition von Br an Butenylbe Schramm durch Bromierung des n-Butylbenzols gewonnen h erhaltene Kohlenwasserstoff ließ sich durch erneute Behandlu und A. zu *n-Butylbenzol* reduzieren. Da sich über *Phenylbut* nähere Angaben in der Literatur fanden, so wurde dieses Styr *Butylol-(1¹)-benzol* dargestellt; bei der Reduktion ging es in *n-B* über. *Phenylpropylcarbinol (Butylolbenzol)*, $C_6H_5.CH(OH).C$

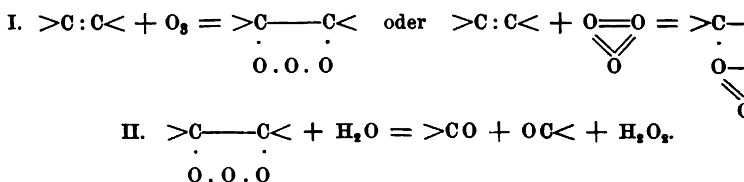
¹) Vgl. das nachfolgende Referat.

ɔpylmagnesiumjodid und Benzaldehyd. Farbloses, dick-
on schwachem Geruch, Sdp.$_{15}$ 110°, $d_4^{18} = 1{,}0212$.
es Carbinols ist ein farbloses Öl vom Sdp.$_{20}$ 94°.
l entsteht durch Erhitzen des Chlorids mit Pyridin auf
s, scharf riechendes Öl vom Sdp.$_{15}$ 89 bis 90°, 189° bei
ruck. Na und A. reduzieren es zu *n-Butylbenzol* vom
direkten Synthese von Δ^2-Styrolen wurden *1³-Alkylol-*
et. Um derartige Carbinole zu erhalten, geht man
Benzylaceton, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, aus. Dasselbe
erseifung des *Benzylacetessigesters* mit alkoh. KOH ge-
er die Bisulfitverb. gereinigt. Das *Semicarbazon des*
ildet sich aus freiem Semicarbazid und alkoh. Lsg. des
e Blättchen aus A. Na und A. führen das Benzylaceton
zol, $C_6H_5.CH_2.CH_2CH(OH).CH_3$, über. Letzteres ist
Öl. Sdp. 236 bis 238°, $d_4^{16,5} = 0{,}9899$, $n_D^{16,5} = 1{,}517$.
han des Carbinols bildet farblose Nadeln. Smp. 113°.
ridin ließ sich das 1³-Butylolbenzol in *Δ^2-Butenylbenzol*
us Methylmagnesiumjodid und Benzylaceton entstand
ol-(1³)-benzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_3$, Sdp.$_{13}$
rethan des Carbinols: glänzende derbe Nadeln aus A.
14°. HCl und Pyridin führen das *Carbinol* in *1-Phenyl-*
über. Sdp.$_{15}$ 92° und 205° bei gewöhnlichem Druck.
erstoff erwies sich identisch mit dem von Klages [1])
des *1-Phenyl-3-methylbutadiëns-1,3* erhaltenen *Amenyl-*
dessen Konstitution noch offen stand: $C_6H_5.CH:CH$
$= C_6H_5.CH_2.CH:C(CH_3)_2$. Die Identität ergab sich
beschriebenen *Dibromid*, Smp. 66°, und aus der Bildung
rids, kleine Blättchen aus Chlf., Smp. 146 bis 147°.
nen die physikalischen Konstanten beider Kohlenwasser-
Beide zerfallen ferner nach Harries bei der O_3-Be-
enylacetaldehyd und *Aceton*, $C_6H_5.CH_2.CH:C(CH_3)_2$
$OH + (CH_3)_2CO$. *Synthese des 1-Phenyl-3-methyl-*
$.CH:CH.CH(CH_3)_2$. Das Styrol entsteht in geringer
Phenylisobutylcarbinol bei der Einw. von Isobutyl-
auf Benzaldehyd. Besser entsteht es, wenn man vom
$C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$, ausgeht. Dasselbe liefert,
reduziert, *Phenylisobutylcarbinol*, $C_6H_5CH(OH).CH_2$
ckflüssiges Öl, Sdp.$_{21}$ 126°. Das *Chlorid* des *Carbinols*
zen mit Pyridin auf 125° *1-Phenyl-3-methylbuten.* Dünn-
p.$_{26}$ 102 bis 103°, 207° bei gewöhnlichem Druck. *Di-*
28°. Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem
Durch Reduktion mittels Na und A. liefert er *Iso-*
Phenyl-3-methylpenten-2, $C_6H_5.CH_2.CH:C<^{CH_3}_{C_2H_5}$. Aus
jodid und Benzylaceton entstand *Metho-(1³)-pentylol-*
$_{13}$ 129 bis 130°, $d_4^{15,8} = 0{,}9690$. *Phenylurethan*, Smp.
s *Chlorid* des *Carbinols* lieferte mit Pyridin bei 125°

2509.

das *1-Phenylmethylpenten*. Farbloses Öl, Sdp.$_{15}$ 103 bis 104°, Sc 226°, $d_4^{18} = 0,9004$, $n_D^{18} = 1,5100$. *Nitrosylchlorid*, glänzende Na aus A., Smp. 140 bis 141°. *Bs*

C. Harries. Über die Wirkungsweise des Ozons bei der dation. Ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoffs [1]). — Vf. hat fr schon gezeigt, daß man mittels O_3 verschiedene Gruppen organi Verbb. oxydieren kann [2]), und zwar Alkohole zu Aldehyden, Jodb zu Jodosobenzol und besonders ungesättigte Körper unter Aufspal an der doppelten Bindung zu Aldehyden und Ketonen. An letzt Vorgange hat Vf. die Wirkungsweise des O_3 bei der Oxydation stu Es muß hierbei unterschieden werden zwischen 1. direkter Einw. O_3 auf die Substanz ohne Lösungsmittel bzw. in nicht dissoziiere Lösungsmitteln, 2. Einw. von O_3 auf die Substanz bei Ggw. von Die erste Art der Einw. führt zu peroxydartigen Körpern, die z in vielen Fällen zur Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung u Erzeugung von Aldehyden und Ketonen, wobei meist H_2O_2 nachwe ist. Die Bildung peroxydartiger Verbb. scheint der Spaltung in Alde und Ketone bei Ggw. eines dissoziierenden Agens voranzugehen, es scheint H_2O_2 infolge des Zerfalles der primären Prodd. zu entst Betreffs der Zus. der durch O_3 entstehenden Peroxyde hat sich ermi lassen, daß an eine Doppelbindung 3 At. O addiert werden. Dies gil wohl für Körper mit einer wie mit zwei ungesättigten Bindungen. Mol. O_3 lagert sich also einfach an. Zum Unterschiede von den s bekannten Peroxyden [3]) nennt Vf. die neuen Körper *Ozonide*. nicht klargestellt ist die Einw. von O_3 auf ungesättigte cyklische Ko wasserstoffe. Die Wirkungsweise des O_3 auf ungesättigte Verbb. Vf. durch folgende Schemata dar:



Tritt bei Ggw. von H_2O gleich Spaltung ein, so verläuft der Vor im Sinne folgender Gleichung:

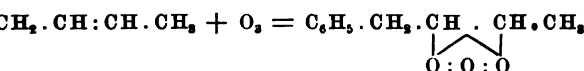


Durch diesen Vorgang wird zugleich O_3 in H_2O_2 übergeführt. Letz kann natürlich wieder Spaltungsprodd. weiter oxydieren, z. B. H. zu CO_2, wobei dann H_2O_2 ganz verschwindet. Vf. vergleicht die gänge bei der Oxydation durch O_3 und die bei der Autoxydation einander und kommt zu dem Resultat, daß diese beiden Prozesse einander verschieden sind und daß die Annahme unzulässig ist, Autoxydation laufe erst eine Bildung von O_3 voraus, welch letzter statu nascendi einwirke. *Bs*

---

[1]) Ber. **37**, 839—842. — [2]) Ber. **36**, 1933, 2998, 3001, 3658; **37**, JB. f. 1903, S. 727, 959, 1156. — [3]) Ber. **34**, 2933.

ries und A. S. de Osa. Über Ozonide von einfach un-Kohlenwasserstoffen[1]). — Vff. beschreiben die primären rodd. des *Phenylbutens* und seiner Homologen. Phenylbuten der Dest. des Phosphates des 1-Phenyl-3-aminobutans. Vff. che publiziert[2]), die darauf abzielten, die Stellung der ndung in diesem Kohlenwasserstoff durch Oxydationsprodd. von H_2O) zu ermitteln, und nahmen an, daß ein Gemisch lbuten-(1) und 1-Phenylbuten-(3) entstehe, da sich Benz- ein anderer Aldehyd nachweisen ließ, den Vff. für Hydro-hielten. Durch neuere Versuche hat sich gezeigt, daß nicht ndern statt dessen sich Phenylacetaldehyd bildet. Während oben angeführten Phosphatdestillationsmethode ein Gemisch lbuten-(1) und 1-Phenylbuten-(2) gewonnen wird, erhält Klages[3]) durch Reduktion von Phenylbutadiën reines en-(2). Letzteres gibt im Gegensatz zu dem Kohlenwasser-. kein Nitrosit; es scheint demnach, daß das früher von chriebene Nitrosit tatsächlich dem 1-Phenylbuten-(1) an-*henylbuten-2-ozonid* wurde aus dem 1-Phenylbuten-(2) durch völlig trockenem O_3 unter guter Kühlung erhalten. 2 g rstoff brauchen $2^1/_2$ Stdn. O_3-Behandlung. Dicker, farbloser tickend unangenehmem Geruch. Verpufft auf dem Pt-Bleche en. Mit konz. H_2SO_4 betupft, zersetzt sich das Ozonid tig unter Verkohlung und Auftreten von O_3-Geruch. Der n A. und Ä. ll., in H_2O unl. Er setzt aus KJ J in Freiheit, nschweflige Säure und entfärbt Indigolsg. Er gibt an sich k. auf H_2O_2; erst bei Berührung mit H_2O tritt H_2O_2 auf. ieren im Vakuum unter 11 bis 12 mm Druck geht zwischen ⁰ eine Fl. über, deren Konsistenz dünnflüssiger ist als die glichen Sirups, aber bei der Analyse keine andere Zus. Konstitution des Ozonids, welches durch Oxydation des n 1-Phenylbutens-(2) entsteht, ist nach Annahme der Vff.



$$CH_2.CH:CH.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CH_2.CH\,.\,CH.CH_3$$

O : O : O

-methylbuten-(2)-ozonid ist nach derselben Methode unter Ausschließung von H_2O aus dem Kohlenwasserstoff, C_6H_5 $C<^{CH_3}_{CH_3}$, erhalten worden. Farbloses, zähflüssiges Öl, dessen n denen des ersteren völlig analog sind. *Bsch.*

ckell und K. A. Stahel. Über das Isoamenylbenzol und *Isoamenylbenzol* stellten die Vff. auf folgende Weise nach ellschen Verfahren her. Durch Einw. von Al_2Cl_6 auf ein n *α-Bromisovalerylbromid*, Bzl. und CS_2 erhielten sie *utylphenylketon*, $C_6H_5.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$. Das Keton aus A. in weißen Blättchen. Smp. 47⁰. Durch Erhitzen des

37, 842—845; vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Ber. 36, 3000; S. 1136. — [3]) Ber. 35, 2649. — [4]) Ber. 37, 1087—1090; vgl. 1903, S. 1134 ff.

Ketons mit PCl_5 auf 135° entsteht das *α-Chlor-β-bromisoamenylben* $C_6H_5.C.Cl:CBr.CH(CH_3)_2$. $D.^{15} = 1{,}28$. Aus diesem bildet in äth. Lsg. durch met. Na das *Isoamenylbenzol*, $C_6H_5.CH:CH(CH$ Sdp.$_{11}$ 94 bis 105°, Sdp. bei gewöhnlichem Druck 201 bis 2 $d_4^{14} = 0{,}887$, $n_D^{20} = 1{,}5251$. Durch Br bildet sich aus dem Koh wasserstoff ein Dibromid, $C_6H_5CHBr.CHBr.CH(CH_3)_2$. Smp. 1 *α-Bromisobutyl-p-tolylketon*, $CH_3.C_6H_4.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$, wu nach Friedel-Crafts aus *α-Bromisovalerylbromid*, Toluol und Al in CS_2-Lsg. hergestellt. Das Keton kristallisiert aus A. in Blättc Smp. 57°. Ll. in Ä., A. und Chloroform. Reizt die Schleimhä *α-Chlor-β-bromisoamenyltoluol*, $C_{12}H_{14}ClBr$, entsteht, wie das ana Bzl., aus dem Keton durch Erhitzen auf 135° mit PCl_5. Sdp.$_{16}$ bis 140°. Blaßgelbes Öl. $D.^{18} = 1{,}303$. Färbt sich beim Aufbewah grünlich. Durch Behandeln des Cl-Br-Prod. mit met. Na in äth. gelangt man zu dem bei 221 bis 222° sd. *p-Isoamenyltoluol*, $CH_3.C$ $.CH:CH.CH(CH_3)_2$. Stark lichtbrechende, aromatische Fl. Sdp.$_1$ 106 bis 107°, $d_4^{18} = 0{,}885$, $n_D^{20} = 1{,}5316$. Das *αβ-Dibromisoa toluol*, $CH_3.C_6H_4CHBr.CHBr.CH(CH_3)_2$, bildet sich beim Verset einer äth. Lsg. von Isoamenyltoluol mit Br. Weiße Blättchen au Smp. 85°. Aus Isoamenyltoluol beim Erhitzen auf 100° in äth. mit überschüssigem J bildet sich leicht das *αβ*-Dijodisoamylto $CH_3.C_6H_4.CHJ.CHJ.CH(CH_3)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen A. Smp. 106 bis 107°. *Bsc*

A. Klages und R. Sautter. Über optisch-aktive Benzolkoh wasserstoffe [1]). — Für die Herstellung derartiger Verbb. auf synt schem Wege kommen zwei Methoden in Betracht: die Spaltung rac scher Kohlenwasserstoffe in ihre Antipoden und die Einführung opti aktiver Reste in den Benzolkern. Kohlenwasserstoffe erster Art durch Reduktion 1¹-alkylierter Styrole mit Na und A. leicht zugän geworden [2]). Derartig gewonnene Kohlenwasserstoffe sind außerord lich rein und in bezug auf ihre Konstitution völlig sicher. Ihre S tung durch Pilzaussaat, fraktionierte Kristallisation oder mit optisch-aktiver Verbb. war natürlich nicht durchführbar, sie mu zunächst in racemische Basen oder Säuren umgewandelt werden, d Zerlegung dann nach Pasteurs Methode zu versuchen war. schienen die Sulfosäuren gut geeignet zu sein, aus denen durch Abs tung der HSO_3-Gruppe die entsprechenden optisch-aktiven Benzole Wahrscheinlichkeit nach erhalten werden konnten. Es war bereits gestellt, daß optisch-aktive Benzole wenig zur Racemisierung ne und weder durch Lösen in konz. H_2SO_4, noch durch Erhitzen mit al KOH ihr Drehungsvermögen einbüßen. Zur Durchführung der zwe Methode gingen die Vff. von optisch-aktivem Amylalkohol aus, de nach Marckwald und McKenzie [3]) erhielten: 20 l böhmisches Mela fuselöl lieferten beim Fraktionieren in 1½ m hoher Kolonne 88 Amylalkohol, Sdp. 127 bis 130°, der 42 bis 61 Proz. des aktiven standteiles enthielt. Dieses Prod. wurde durch vierstündiges Erhi mit HCl-Gas bei 100° esterifiziert; der unveresterte gebliebene A

---

¹) Ber. **37**, 649—655. — ²) Vgl. JB. f. 1903, S. 1125 ff. — ³) Ber. **34**,

g) drehte — 7,46°, entsprechend 76 Proz. optisch-Nebenprod. waren 6 kg Amylchlorid entstanden. Durch restern des aktiven Prod. mit 1483 g 3-Nitrophtal-tionierte Kristallisation aus Bzl. wurden 307 g aktive Smp. 111 bis 112° erhalten. Die Verseifung lieferte nylalkohol, Sdp. 128° und $[\alpha]_D^{18^0} = -9{,}62^0$; das spez. gen war danach $[\alpha]_D^{18^0} = -5{,}89^0$. Beim Sättigen mit und Erhitzen auf 100° wurden 65 Proz. der Theorie ivem Amyljodid, $C_5H_{11}J$, erhalten. Zwei Proben des n folgende Konstanten: $[\alpha]_D = +5{,}78^0$, $D._4^{15} = 1{,}5232$, zw. $[\alpha]_D = +5{,}88^0$, $D._4^{12}$ 1,5287, $n_D = 1{,}5007$. Beim feuchtem Ag_2O entstand der aktive Amylalkohol von Drehungsvermögen zurück. 20 g Jodid mit 2,4 g Mg urden digeriert und in die auf 0° gekühlte Lsg. 12 g Ä. gelöst, eingetragen. Die ölige Mg-Doppelverb. wurde sigsäure zers., das Prod. durch Bisulfit vom Benzaldehyd Vakuum fraktioniert dest. Es wurden 8 g eines Öles 130°) erhalten, das sich als ein Gemisch von aktivem $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).C_2H_5$, mit dem *Carbinol*, C_6H_5 $CH(CH_3).C_2H_5$, erwies. Der Vorlauf schien *Diamyl* zu Gewinnung von reinem *Hexenylbenzol* wurde das Roh-t HCl-Gas behandelt und das Chlorid mit Pyridin auf Das reine Prod. ist ein leichtflüssiges, süßlich riechendes is 103°, $D._4^{15}$ 0,8906, n_D 1,5277; $[\alpha]_D^{15} = +50{,}3^0$. Das $.CHBr.CHBrCH(CH_3).C_2H_5$, ist ebenfalls optisch-aktiv. , Smp. 91 bis 92°, ll. in A., Ä., Bzl., Chloroform. °. Beim Kochen mit A. und Na lieferte der ungesät-sserstoff mit guter Ausbeute *aktives Hexylbenzol (Metho-*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$. Cymolartig riechendes gegen Br und $KMnO_4$. $Sdp._9 = 90$ bis 91°, $Sdp._{757}$ $= 0{,}8644$, $n_D = 1{,}4896$, $[\alpha]_D^{14,5} = 17{,}20$. Durch rid enthaltendes Oleum entsteht *Hexylbenzolsulfosäure*, O_3H. Rechtsdrehendes Öl, l. in H_2O. Na-Salz wl. in a-Salz ll. Blättchen. Hexylbenzol racemisiert sich weder wärmen mit Na-Alkoholat bei 100°, noch bei 9 stünd. koh. KOH bei 160°. Die starke Abnahme des Drehungs-Übergang von Hexenyl- in Hexylbzl. ist lediglich eine ebung der Doppelbindung. *Bsch.*

eu. Über die Kondensation der Acetylenkohlenwasser-lkoholen [1]). — Vf. hat durch Kondensation von *Phenyl-* Natriumalkoholaten folgende *Oxyalkylkohlenwasserstoffe Phenyl-1-methoxyäthylen*, $C_6H_5.CH:CH.O.CH_3$. $._0^{15,5} = 1{,}001$, $n_D^{15,5} = 1{,}5647$. Sdp. 210 bis 213° (korr.). *xyäthylen*, $C_6H_5-CH=CH(O.C_2H_5)$. $D._0^0 = 0{,}994$, $D._0^{16}$ $= 1{,}5514$. Sdp. 223 bis 226° (korr.). *2-Phenyl-1-prop-* $H_5.CH=CH.(O.C_3H_7)$. $D._0 = 0{,}978$; $D._0^{15,5} = 0{,}966$.

[1]) . chim. [3] **31**, 526—528.

$n_D^{15,5} = 1{,}542$. Sdp. 238 bis 241° (korr.). *2-Phenyl-1-isobutoxyäth* $C_6H_5-CH{=}CH(O.C_4H_9)$. $D._0^0 = 0{,}958$, $D._0^{16} = 0{,}946$, $n_D^{16} = 1{,}5$ Sdp. 248 bis 251° (korr.). *Bs*

P. S. Burns. Die Wirkung der Quecksilbersalze bei der Oxyd von Naphtalin mittels Schwefelsäure [1]). — Vf. nimmt die Bildung Doppelsalzes aus 1 Mol. *Naphtalin* und 1 Mol. Hg-Salz an. Wird d Doppelsalz oxydiert, so bildet es fast die theoretische Menge *P säure*. Nach Ansicht des Vfs. ist es dieses Doppelsalz, welches Naphtalinkern vor Oxydation auf beiden Seiten zugleich schützt. D Doppelsalz wird dann durch die überschüssige Säure zerlegt, und Hg übt katalytische Wirkung aus. *Bs*

F. Ullmann. Über symmetrische Biphenylderivate; unter wirkung von G. M. Meyer, O. Löwenthal und E. Gilli [2]). — Er man Jodbenzol mit Cu-Pulver, so entsteht fast reines *Diphenyl*, $2C$ $+ 2Cu = C_6H_5.C_6H_5 + 2CuJ$. Die Rk. verläuft außerorden glatt und ohne Nebenrkk. und ist allgemeiner Anwendung fähig. Einwirkungstemperatur des Cu auf das J-Derivat liegt bei 210 bis Bei allen Jodbenzolderivaten, die über 220° sieden, kann die Umset durch kurzes Erhitzen in offenen Gefäßen vorgenommen werden. niedriger siedenden Substanzen, z. B. Jodbenzol, wird die Kondens im Einschließrohr ausgeführt. Als Cu-Pulver verwandten die Vff *Naturkupfer C* der Firma Bernh. Ullmann u. Co., Fürth (Bay Versuche, das Cu durch andere Metalle, wie Mg, Zn, Fe und Ag ersetzen, gaben ungünstige Resultate. *Experimenteller Teil. Diph* $C_6H_5.C_6H_5$, aus Jodbenzol und Cu im Rohre bei 230°. Ausbeute 82 (nach Fittig 5 Proz.). Smp. 70,5°. *2,2'-Dimethyldiphenyl*, $CH_3.$ $.C_6H_4.CH_3$, aus o-Jodtoluol und Cu im Rohre bei 230° erha Smp. 17,8°, $Sdp._{737,6}$ 258°. *3,3'-Dimethyldiphenyl*, $CH_3.C_6H_4.$ $.CH_3$, aus m-Jodtoluol und Cu beim Erhitzen auf 240°; farbloses A., Ä. und Bzl. mischbares Öl. $Sdp._{718}$ 283°. *4,4'-Dimethyldiph* $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$, aus p-Jodtoluol und Cu beim Erhitzen auf bis 260°. Blättchen. Smp. 122°, $Sdp._{760}$ 295°. Die bisher dargeste *Dixylyle* waren keine reinen Verbb. *2,2'-4,4'-Tetramethyldiph* $(CH_3)_2C_6H_3-C_6H_3(CH_3)_2$, aus Jodxylol und Cu bei 230 bis 260 halten. Ausbeute 86 Proz. Kristalle aus A. Smp. 41°, $Sdp._{722}$ *2,2'-5,5'-Tetramethyldiphenyl* aus 1-Jod-2,5-dimethylbenzol (Jodx und Cu. Smp. 50°, $Sdp._{732}$ 284°. *2,2'-4,4'-5,5'-Hexamethyldiph* $(CH_3)_3.C_6H_2.C_6H_2(CH_3)_3$, aus 1-Jod-2,4-5-trimethybenzol und Cu Erhitzen auf 230 bis 250°. Smp. 52°, $Sdp._{738}$ 320°. *2,2'-4,4'- Hexamethyldiphenyl*, $(CH_3)_3C_6H_2.C_6H_2(CH_3)_3$. Vff. haben ferner d Erhitzen von Jod-2,4,6-trimethylbenzol mit Cu auf 260 bis 270° d *2,2'-4,4'-6,6'-Hexamethyldiphenyl*, allerdings in mäßiger Ausbeute 12,5 Proz.), in Form farbloser, monokliner Kristalle vom Smp. 1 und $Sdp._{735}$ 296° erhalten. *2,2'-Dinaphtyl*, $C_{10}H_7.C_{10}H_7$. Dieser Ko wasserstoff ließ sich nach Fittig aus β-Jodnaphtalin und Na in Ä. nicht erhalten, wohl aber, wenn man das Chlorderivat benutzte wenig Essigäther zufügte. Aus β-Jodnaphtalin und Cu bei 230 bis wurde er in vorzüglicher Ausbeute (67,5 Proz.) erhalten. Smp.

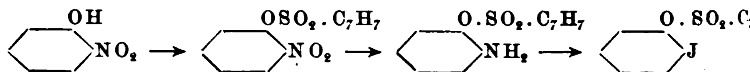
---

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 682—683. — [2]) Ann. Chem. **332**, 38

ldiphenyl, $C_6H_5 . C_6H_4 . C_6H_4 . C_6H_5$, aus p-Joddiphenyl und
hitzen auf 250 bis 270°. Farblose Blättchen aus Bzl.
Das so dargestellte *Diphenyldiphenyl* ist identisch mit dem
enen Diphenyldarstellung als Nebenprod. in kleinen Mengen
Benzerythren. Letzteres aus Nitrobenzol umkristallisiert,
Blättchen. Smp. 319°. Die in der Literatur angegebenen
les *Benzerythrens* mit H_2SO_4 sind auf Verunreinigungen
en. — II. *Halogenderivate*. Soweit die Beobachtungen
en, wirkt Cu auf halogenierte (chlorierte) Jodbenzolderivate
daß unter ausschließlicher Elimination von J die beiden
Bildung der symmetrisch halogenisierten Diphenyle sich
Aus 2,4-Dichlorjodbenzol entsteht z. B. das *2,2'-4,4'-Tetra-*
. *3,3'-Dichlordiphenyl*, $Cl . C_6H_4 . C_6H_4 . Cl$, aus m-Chlor-
nd Cu beim Erhitzen auf 250°. Kristalle. Smp. 23°.
iphenyl, $Cl . C_6H_4 . C_6H_4 . Cl$, aus p-Chlorjodbenzol und Cu
250°. Smp. 148°, Sdp. 315°. *2,2'-4,4'-Tetrachlordiphenyl*,
$H_3 . Cl_2$, aus 2,4-Dichlor-1-jodbenzol und Cu bei 200 bis
ose Kristalle aus Bzl.-Ligroin. Smp. 83°. *2,2'-4,4'-6,6'-*
henyl, $Cl_3 . C_6H_2 . C_6H_2 . Cl_3$, aus 2,4,6-Trichlor-1-jod-
u bei 220 bis 230°. Quadratische Kristalle. Smp. 112,5°.
ng der *Bromjodbenzole* mit Cu verläuft *nicht* gut. Aus
nzol gelang es Vff., mit schlechter Ausbeute ein bei 53°
ibromdiphenyl, $Br . C_6H_4 . C_6H_4 . Br$, zu erhalten. Bei Ver-
p-Bromjodbenzol dagegen wurde eine Substanz erhalten,
r komplexen Rk. ihre Entstehung verdankt und bei der
ch auch das Br an der Rk. beteiligt hatte. — III. *Sulfon-*
Als Beispiel wurde p-Jodbenzolsulfonsäure gewählt. Die
nd Salze sind nicht geeignet für die Rk. Es wurde ge-
wenn man in dem Jodbenzolsulfonsäureanilid das offenbar
ht angreifbare, mit dem N verbundene H-Atom durch die
ersetzt, man eine Verb. erhält, die mit Cu normal reagiert.
ng der *p-Jodbenzolsulfonsäure* geschah aus Jodbenzol und
chender H_2SO_4 über das Ba-Salz. Durch Behandlung des
PCl_5 wurde das *p-Jodbenzolsulfonsäurechlorid* gebildet.
Bzl.-Ligroin. Smp. 86°. Aus dem Chlorid wurde durch
ilin in 10%iger NaOH-Lsg. das *p-Jodbenzolsulfonsäure-*
n. Blättchen. Smp. 143°. Letzteres mit Dimethylsulfat
rgab *p-Jodbenzolsulfosäuremethylanilid*. Glänzende Blätt-
11°. Aus dieser Verb. wurde beim Schmelzen mit Cu bei
4,4'-Diphenyldisulfonsäuredimethylanilid, $C_6H_5(CH_3)N$
$H_4 . SO_2N(CH_3)C_6H_5$, gewonnen. Schwach grau gefärbte
mp. 187°. — IV. *Nitroderivate*. Die Überführung der
lerivate mittels Cu in Biphenyle ist früher [1]) schon er-
n. Mononitrojodbenzole lassen sich leicht zu Biphenyl-
densieren. Ist in dem Derivat das Halogen durch die
Nitrogruppe labil gemacht, so gelingt die Umsetzung bereits
Brom- oder o-Chlornitrobenzol. Die Einführung weiterer
ppen in o- und p-Stellung zum Halogen steigert bekannt-

4, 2174.

lich die Beweglichkeit des Halogenatoms. Diese Verbb., wie *1-Chl 2, 4-dinitrobenzol*, *1-Chlor-2, 4, 6-trinitrobenzol*, *1-Chlor-2, 6-dinitro benzoësäuremethylester* usw., reagieren daher außerordentlich leicht Cu schon bei niederer Temperatur und liefern in guter Ausbeute symmetrischen Diphenylderivate. Die Reaktionsfähigkeit ist aber a schließlich auf die labilen Halogenatome beschränkt, denn Substanz die eine bewegliche Nitrogruppe enthalten, wie das *1-Chlor-3, 4-dinit benzol, reagieren nicht mit Cu.* — V. *Amidoderivate.* Jodamidoderiv z. B. m- und p-Jodanilin, reagieren mit Cu nicht, ohne daß auch NH_2-Gruppe, vermutlich durch die oxydierende Wirkung des gebilde Jodkupfers, angegriffen wird. Auch p-Jodacetanilid und p-Joddimeth anilin erwiesen sich für die Kondensation ungeeignet. Erst als beiden angreifbaren H-Atome der Amidogruppe durch einen *Alph sulfonsäurerest* und eine *Alkylgruppe* ersetzt wurden, verlief die K densation mit Cu im gewünschten Sinne. *p-Toluolsulfonsäure-3-j methylanilid*, $J.C_6H_4.(CH_3)N.SO_2-C_6H_4.CH_3$. Aus m-Jodanilin (1 M und p-Toluolsulfonsäurechlorid (1 Mol.) in Ggw. 10%iger NaOH (2 Mo wurde zuerst *p-Toluolsulfonsäurejodanilid* erzeugt. Kristalle aus Smp. 128°. Dieses Anilid liefert bei Alkylierung mittels Dimethylsul *p-Toluolsulfonsäure-3-jodmethylanilid.* Farblose Nadeln aus A. Smp. 8 Mit Cu-Pulver auf 212 bis 230° erhitzt, entsteht aus dem vorigen *(p-toluolsulfonsäure-3, 3'-methylamino)-diphenyl*, $CH_3.C_6H_4.SO$ $(CH_3)C_6H_4-C_6H_4(CH_3)N.SO_2.C_6H_4.CH_3$. Weiße, glänzende Krista Smp. 150°. — VI. *Oxyderivate.* Die freien Jodphenole reagieren ni glatt mit Cu. Dagegen lassen sich diejenigen Derivate der J phenole, welche an Stelle des Phenolwasserstoffatoms Methyl-, Äth Benzoyl- oder Alphylsulfonsäuregruppen besitzen, mit guter Ausbe in die entsprechenden Diphenyle überführen. *2, 2'-Dimethoxydiphen* $CH_3O.C_6H_4.C_6H_4.OCH_3$, aus o-Jodanisol und Cu bei 210 bis 26 Smp. 154°. *p-Toluolsulfonsäure-2, 2'-dioxydiphenyl*, $CH_3.C_6H_4.SO_2$ $.C_6H_4.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_4.CH_3$. Zur Darst. dieser Verb. wurde o-Nit phenol mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in den *o-Nitrophenylester p-Toluolsulfosäure* verwandelt. Der *Ester* schm. bei 81°. Durch R mittels $SnCl_2$ und HCl wurde der *Amidoester* gewonnen, in welchem da nach Sandmeyer NH_2 durch J ersetzt wurde:



Durch Erhitzen gleicher Mengen des letzteren Jodderivats und Pulver auf 260° wurde der *p-Toluolsulfonsäureester des 2, 2'-Dio diphenyls* gewonnen, welcher in langen Nadeln kristallisiert. Smp. 17 *Benzoësäureester des 3, 3'-Dioxydiphenyls.* Als Ausgangsmaterial die m-Jodanilin, welches über die Diazoverb. in m-Jodphenol und die durch Benzoylchlorid in NaOH-alkalischer Lsg. in den Benzoësäurees des m-Jodphenols übergeführt wurde. Letzterer bildet schwach färbte Kristalle. Smp. 70°. Wird dieser Jodphenylester mit Cu 215 bis 260° erhitzt, so entsteht der *Benzoësäureester des 3, 3'-Dio diphenyls*, $C_6H_5.CO.O.C_6H_4-C_6H_4.O.CO.C_6H_5$. Aus Bzl.-Ligr Kristalle vom Smp. 92°. *4, 4'-Dimethoxydiphenyl*, $CH_3.O.C_6H_4-C_6$ $.O.CH_3$, entsteht aus p-Jodanisol durch Umsetzung mit Cu bei 230

e aus Bzl. Smp. 173°. *4,4'-Diäthoxydiphenyl*, $C_2H_5.O$).C_2H_5, aus p-Jodphenetol und Cu bei 230 bis 240°. länzende Blättchen. Smp. 176°. *2,2'-5,5'-Tetramethoxy-* $O)_2C_6H_3-C_6H_3.(CH_3O)_2$. Zur Darst. dieser Verb. wurde nethyläther nitriert, der Nitrokörper mittels $SnCl_2$ und aus dem Amidoderivat nach Sandmeyer über die Diazo-*ydrochinondimethyläther* hergestellt. Schwach gelbe, grün Sdp.$_{728}$ 285°. Durch Erhitzen dieses Joddimethylhydro-n auf 215 bis 260° erhielt man das *2,2'-5,5'-Tetra-l.* Kristalle aus A. Smp. 104°. Bei längerem Kochen it 50%iger HBr unter Zusatz von $SnCl_2$ entsteht eine Smp. 237°, welche Vff. für *Bihydrochinon* halten. — *urederivate.* Die drei isomeren Jodbenzoësäuren lassen hrer Ester glatt zu den entsprechenden Diphenylderivaten *2,2'-Diphenyldicarbonsäuredimethylester*, $CH_3.COO.C_6H_4$ CH_3, entsteht aus o-Jodbenzoësäuremethylester und Cu 0°. Kristalle. Smp. 74,5°, Sdp.$_{725}$ 347°. *3,3'-Diphenyl-* $HOOC.C_6H_4-C_6H_4-COOH$. Die zur Herstellung dieser n-Jodbenzoësäure wurde aus der m-Aminobenzoësäure overb. nach Sandmeyer gewonnen. Durch Lösen in Einleiten von HCl wurde der m-Jodbenzoëmethylester .$_{739}$ 276 bis 277°. Durch Erhitzen desselben mit Cu steht *3,3'-Diphenyldicarbonsäuredimethylester.* Farblose Holzgeist. Smp. 104°. *4,4'-Diphenyldicarbonsäure-* is p-Jodbenzoësäuremethylester und Cu bei 200 bis 260°. hen. Smp. 214°. — VIII. *Aldehydderivate.* Vff. wählten nen den p-Jodbenzaldehyd, welcher beim Erhitzen mit r Weise reagiert, aber nicht ohne weiteres zur Kristal-ht werden konnte. Aus der alkoh. Lsg. wurde durch Phenylhydrazin das Hydrazon des Diphenyldialdehyds, on salzsaurem Hydroxylamin das Oxim gewonnen. Durch Nitrotoluol mit NaOH und S erhält man *Anhydroamino-* velcher über die Diazoverb. nach Sandmeyer in *p-Jod-* wandelt wurde. Letzterer schm. bei 77° und hat den p-Jodbenzaldehyd und Cu wurden bei 260° zur Rk. dem alkoh. Auszug der Schmelze schied sich auf Zusatz *razin* das *4,4'-Diphenyldialdehydhydrazon*, $C_6H_5.NH.N$ $H_4-CH=N-NH.C_6H_5$, aus. Kristalle aus Anilin. Smp. 274°. die alkoh. Auszüge obiger Schmelze mit *salzsaurem Hydr-* ristallisiert das *4,4'-Diphenyldialdoxim*, $OH.N=CH-C_6H_4$ .OH, aus. Kristalle aus A. Smp. 204°. Da aus diesen *ie Diphenyldialdehyd* schwer zu isolieren ist, so geht man, freien Diphenyldialdehyd herstellen will, am besten von *nanilin* aus, welches aus Anilin und einer alkoh. Lsg. aldehyd erhalten wird. Smp. 93°. Erhitzt man p-Jod-n mit Cu auf 260°, so erhält man *4,4'-Dibenzyliden-* ose Blättchen aus Bzl.-Ligroin. Smp. 215°. Für die on *4,4'-Diphenyldialdehyd*, $HOC.C_6H_4-C_6H_4.COH$, löst denanilin in sd. A. auf und fügt konz. HCl hinzu. *Di-d* bildet reine Kristallblättchen. Smp. 145°. — IX. *Keton-*

derivate. Vff. stellten *p-Jodbenzophenon* her, indem sie p-Jodbe in p-Jodbenzhydrol überführten und aus diesem durch Oxyd tels $Na_2Cr_2O_7$ und Eisessig das *p-Jodbenzophenon* gewannen. auf Phenylmagnesiumbromid in Ä.-Lsg. p-Jodbenzaldehyd ein erhält man *4-Jodbenzhydrol.* Schöne Nadeln aus Ligroin. Durch Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig erhält man hiera *benzophenon.* Smp. 102°. Beim Verschmelzen des letztere bei etwa 250° entsteht *4,4'-Dibenzoyldiphenyl*, $C_6H_5.CO.C_6$ $.CO.C_6H_5$. Farblose Blättchen aus Bzl. Smp. 218°. — X. *derivate.* *6,6'-Bichinolyl*, $C_9H_6N-C_9H_6N$, wurde aus 6-Jodchi Cu bei 220° erhalten. Wenn die heftige Rk. beginnt, steigt peratur auf 340°. Schneeweiße Blättchen aus Bzl.-Ligroin. S — XI. *Azoderivate.* *4, 4'-Diphenylazodiphenyl*, $C_6H_5.N=$ $-C_6H_4.N=N.C_6H_5$. Diese Muttersubstanz der sich vom Ben leitenden Disazofarbstoffe bildet sich beim Erhitzen des *4-Jod* mit Cu auf etwa 250°. Orangerote, glänzende Blättchen Smp. 233,5°.

A. Klages und S. Heilmann. Arylierte Äthylene und duktion zu Arylparaffinen [1]). — Arylierte Äthylene lassen sich Grignardschen Rk. entweder direkt oder aus Carbinolen die man nach dieser Rk. aus Aldehyden, Ketonen und Sä Alkyl- und Arylhalogeniden im weitesten Umfange herstell Direkt entstehen sie besonders dann, wenn man die Grignar mit einem Überschuß von Magnesiumjodalkyl durchführt und Gemisch nach dem Verdunsten des Ä. noch längere Zeit erhi der Einw. von Br auf 1,1-arylierte Äthylene bilden sich unb Dibromide, die unter HBr-Verlust in beständige Monobromäthyl gehen. *Experimentelles.* *Asymm. Diphenyläthylen* geht be bewahren infolge von Autooxydation in Trioxymethylen übe Destillieren tritt Formaldehyd auf, $(C_6H_5)_2C:CH_2 + O_2 = (($ $+ CH_2O$. Grignard hat beim α-Methylstyrol, $C_6H_5.(CH$ und Tiffenau bei einer Reihe α-alkylierter und arylierter Sty oxydation nachgewiesen. Das durch Reduktion aus *Diphe* erhaltene *Diphenyläthan* siedet bei 268 bis 270°. Mit r HNO_3 bildet es *Diphenylvinylnitrat*, Smp. 87 bis 88°, *Diphen glycolmononitrit* und *-dinitrit* vom Smp. 103 bis 104° bzw. 1 phenyläthan entsteht auch bei Behandlung von Diphenylmeth mit Eisessig-HJ und Zn und Erwärmen des Zn-Schlammes Dekantieren mit starker NaOH. *Diphenyläthylen*, Sdp.$_{16}$ 147°, d_4^{14} $n_D^{14} = 1,610$. *Diphenyläthan*, Sdp.$_{12}$ 136°, $d_4^{14} = 1,006$, $n_D^{14} =$ Durch Einw. von Magnesiumjodäthyl auf Benzophenon in entsteht das auch von Hell dargestellte *Diphenyläthy* $(C_6H_5)_2C(OH).C_2H_5$, welches beim Erhitzen mit einem Über Magnesiumjodäthyls in *1,1-Diphenylpropen-1* übergeht. Chlorid des Carbinols durch Kochen mit Pyridin erhält man *Diphenylpropen.* Mit Na und A. entsteht *Diphenylpropan.* phenylpropen, Sdp.$_{11}$ 149°, $d_4^{60} = 0,9841$, $n_D^{60} = 1,5815$.

[1]) Ber. 37, 1447—1457.

Sdp.$_{11}$ 139°, $d_4^{14} = 0{,}9919$, $n_D^{14} = 1{,}5657$. Durch
rer Mengen Magnesiumjodmethyl auf Desoxybenzoin
chließlich *Phenylbenzylmethylcarbinol*, $C_6H_5(C_6H_5.CH_2)$
Das Chlorid des Carbinols liefert, mit Pyridin gekocht,
ropen-1, das sich zu *1,2-Diphenylpropan*, $C_6H_5.CH_2$
$_3$, reduzieren läßt. Sdp. des Kohlenwasserstoffs 277
r.) oder 285 bis 286° (korr). Aus Benzophenon und
sium wurde *Diphenylpropylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH)CH_2$
n. Kristalle aus Ligroin, Smp. 65°, Sdp.$_{11}$ 162 bis 163°.
s Carbinols, $(C_6H_5)_2CCl.C_3H_7$, ist ein schwach gelb-
elches durch Erhitzen mit Pyridin auf 125° in *1,1-Di-*
bergeht. Sdp.$_{20}$ 154°, Sdp.$_{750}$ 286° (korr.) unter geringer
durch Na und A. nur zum Teil zu *Diphenylbutan* red.
te ergab die Reduktion des Carbinols mit Eisessig-HJ
nd roter P verwandeln das Carbinol beim Erhitzen im
ebenfalls in *Diphenylbutan*. Farbloses Öl, Sdp.$_{11}$ 140
$_1$ 265 bis 266° (korr.). *Phenylbenzyläthylcarbinol*, (C_6H_5)
)H). C_2H_5, entsteht aus Desoxybenzoin und Magnesium-
Kälte. Farbloses dickes Öl, Sdp.$_{14}$ 179°. Das aus
und Carbinol hergestellte *Chlorid des Carbinols* liefert,
172° erhitzt, *Diphenylbuten*. Sowohl als Kristalle, als
cis- und transisomerer Form erhalten. Öl und Kristalle
ne Zus. Kristalle, Smp. 57°, Sdp. 289 bis 290°, korr.
Bei der Reduktion mit Na und A. liefert es *α-Äthylstilben*,
,2-Diphenylbutan. Farbloses, geruchloses Öl, Sdp.$_{11}$
81 bis 282° und korr. 288 bis 289° ohne Zers. Aus
nesium und Heptoylbenzol wurde *Diphenylhexylcarbinol*,
C_6H_{13}, erhalten. Farbloses, dickflüssiges Öl, Sdp.$_{11}$ 200
Chlorid des Carbinols (durch Einw. von Thionylchlorid
beim Erhitzen mit Pyridin *1,1-Diphenyl-n-hepten-1*.
$d_4^{18} = 0{,}9673$, $n_D^{18} = 1{,}5648$. Durch Einw. von Br in
steht ein *Monobromid*. Nadeln aus A., Smp. 74°. In
Br addiert unter Bildung eines öligen Dibromids. Durch
els Na in A. entsteht *1,1-Diphenylheptan*, Sdp.$_{10}$ 180°,
326° oder korr. 333 bis 334° ohne Zers. Aus Brom-
m (1 Mol.) und Desoxybenzoïn (1 Mol.) oder aus Brom-
m (2 Moll.) und Phenylessigester (1 Mol.) bildet sich in
usbeute *Diphenylbenzylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2$
Kristallnadeln vom Smp. 88°. Das *Chlorid des Carbinols*,
l, gibt, mit der 4fachen Menge Pyridin gekocht, *Tri-*
Smp. 62°, Sdp.$_{14}$ 220 bis 221°. *Dibromid*, $(C_6H_5)_2CBr$
Smp. 92° (unscharf). Durch Na und A. wird das Tri-
glatt zu *Triphenyläthan* reduziert. Farblose Nadeln aus
, Smp. 54°, Sdp.$_{14}$ 216 bis 217°, Sdp.$_{751}$ 348 bis 349°
ldibenzylcarbinol, $C_6H_5C(OH)(CH_2.C_6H_5)_2$, aus Benzyl-
rid und Benzoësäureester. Kleine Nadeln aus A. Smp.
Vendet man bei Herstellung des Carbinols statt Benzoë-
nylessigester an, so entsteht *Tribenzylcarbinol*, C_6H_5
$(CH_2.C_6H_5)_2$. Breite Nadeln aus A. Smp. 114 bis 115°,
orr). *Bsch.*

C. Hell. Über eine einfache Bildung von Stilben, Mono-4-m oxystilben und α-Methylstilben[1]). — Es ist Vf. gelungen, in Ge schaft mit Grieb und Wiegandt durch Einw. von Benzylmagne chlorid auf Benzaldehyd, Acetophenon, Anisaldehyd usw. zu Stilbenv zu gelangen. Grignard[2]) selbst gibt an, daß Benzylmagnesiumbr auf Aldehyde in der Weise wirke, daß sich nur Dibenzyl bilde. Vf. fand, verläuft die Rk. jedoch zum großen Teil normal unter Bil eines Carbinols bzw. eines Stilbens, und das Auftreten von Dibenz ganz von den Bedingungen abhängig. $C_6H_5.CH_2.Cl$ wirkt auf M wasserfreiem Ä. in der Kälte zunächst sehr langsam; nach 1 bis 2 setzt die Rk. unter Aufkochen des Ä. ein. Es empfiehlt sich, nicht als 40 g $C_6H_5.CH_2.Cl$ mit der berechneten Menge Mg und etwa doppelten, höchstens 3fachen Menge Ä. zu verwenden. Auch im gün sten Falle ist die Einw. von $C_6H_5.CH_2.Cl$ auf Mg nie ganz vollstä Zu der dickflüssigen, blau gefärbten Benzylmagnesiumchloridaufsch mung läßt man langsam die Aldehyde oder Ketone zufließen, wobe hafte Rk. eintritt, die durch Kühlung zu mäßigen ist. Man hör dem Zusatz des Aldehyds usw. auf, wenn $^3/_4$ bis $^4/_5$ der theoreti Menge zugegeben sind, läßt einige Zeit stehen und zersetzt die standene Mg-Verb. mit verd. H_2SO_4. Dann wird ausgeäthert un Ä. abdestilliert. Will man das als Zwischenprod. entstehende Carb wenn dieses überhaupt isolierbar ist, gewinnen, so leitet man in sirupförmigen Prod., das nach Entfernung des Ä. zurückbleibt, d Anreiben mit etwas Bzl. oder Ligroin die Kristallisation ein, saug Carbinol ab und kristallisiert es aus geeigneten Lösungsmitteln Auf diese Weise ist es Vf. und Grieb gelungen, *Stilben* und *Phenylbenzylcarbinol*, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, das mit dem *Tolu hydrat* von Limpricht und Schwanert[3]) identisch ist, in reinem stande zu isolieren. Das *Phenylbenzylcarbinol* kristallisiert aus ver oder Essigsäure in seideglänzenden Nadeln. Smp. 66 bis 67°. Bei E von Anisaldehyd auf Benzylmagnesiumchlorid konnte ein Carbinol erhalten werden, sondern das Prod. erwies sich als *p-Methoxyst* $CH_3OC_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. Glänzende Blättchen, Smp. 135 bis Mit Br bildet dieses ein wl. *Dibromid* vom Smp. 175°. Bei Einw. Acetophenon auf Benzylmagnesiumchlorid erhielten Vf. und Wiega *Phenylbenzylmethylcarbinol*, $C_6H_5C(CH_3)(OH)CH_2.C_6H_5$. Kurze s lige Kristalle aus Ligroin, Smp. 50 bis 51°. Ist im Vakuum bei S 175°, ja selbst unter gewöhnlichem Druck ohne Zers. destillierbar. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht es teilweise in *α-Methylst* $C_6H_5.C(CH_3):CH.C_6H_5$, über. Perlmutterglänzende Blättchen, 82 bis 83°. Mit Br erhält man ein *Dibromid*, $C_6H_5.C(CH_3)Br .Br.C_6H_5$, vom Smp. 134 bis 135°. *Bsc*

G. Henderson und Th. Gray. Einwirkung von Chromylch auf Stilben, Styrol und Phenanthren[4]). — Läßt man 2 Moll. Chro chlorid auf 1 Mol. Stilben in CS_2-Lsg. einwirken, und zwar so, daß die 10%igen Lsgg. beider Prodd. miteinander mischt, so entsteh

---

[1]) Ber. 37, 453—458. — [2]) Ann. de l'Université de Lyon; vgl. C Centr. 72, II, 622. — [3]) Ann. Chem. 155, 62. — [4]) Chem. Soc. J. 1041—1043.

s Additionsprod., welches, durch H_2O zers., *Benzil*, *Benz-* *Benzophenon* liefert. Aus *Styrol* entsteht auf gleiche Weise und aller Wahrscheinlichkeit nach etwas *Phenylacetaldehyd.* *ren* wurde *Phenanthrachinon* erhalten. *Bsch.*

und H. Bauer. Aromatische Propenverbindungen. III. Mit- henylpropen und Phenylmethylpropen [1]). — Das *Diphenyl-* $)_2{=}C:CH.CH_3$, sowohl, wie auch das *α-Phenyl-α-methyl-* $)(CH_3)C:CH.CH_3$, verhalten sich bei der Einw. von Br dem Anisylphenylpropen [2]). Das Bromid, das zuerst ge- spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur HBr ab und -Brompropenylverb. über: $(R)_2CBr.CHBr.CH_3 = (R)_2C$ HBr. Eine solche Ähnlichkeit, wie sie die Dibromide des ens und des Phenylmethylpropens in bezug auf ihre Un- zeigen, findet man bei den von diesen Propenverbb. sich lkoholen schon nicht mehr. Das *Diphenyläthylcarbinol*, $).CH_2.CH_3$, läßt sich in Form schöner Kristalle erhalten, Erhitzen H_2O abspalten und in das Propen übergehen. *äthylcarbinol*, $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).CH_2.CH_3$, dagegen ist läßt sich, wie schon A. Klages angegeben hat, im Vakuum Das *Diphenyl-β-brompropen*, $(C_6H_5)_2C:CBr.CH_3$, und *thyl-β-brompropen*, $(C_6H_5)(CH_3)C:CBr.CH_3$, zeigen sich Natriumäthylat gegenüber sehr beständig; selbst im Öl- ° erhitzt, wird HBr nicht abgespalten. Besonders inter- h das verschiedene Verhalten der beiden β-Brompropenyl- iphenyl-β-brompropen reagiert mit Br nicht weiter, weder on noch durch Substitution. Das Phenylmethyl-β-brom- t erst Br, und bei weiterem Zusatz von Br tritt unter Substitution ein. *Experimenteller Teil.* *Diphenyläthyl-* $_5)_2C(OH).CH_2.CH_3$. Die Mg-Verb. des Carbinols entsteht, f Benzophenon Magnesiumjodäthyl einwirken läßt. Durch wird das Carbinol erhalten. Kristalle aus A. Smp. 94 *henylpropen*, $(C_6H_5)_2C:CH.CH_3$. Kocht man das Di- rbinol und Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rück- eßt das Rk.-Prod. in H_2O, neutralisiert mit Na_2CO_3 und Ä. aus, so hinterbleibt das Diphenylpropen als weiße Blättchen aus A. Smp. 52°. *Diphenyl-β-brompropen*, ropen und Br in Ä. oder Chlf. Farblose Nadeln, Smp. 48 A., Ä., Bzl. und Chlf. *Phenylmethyl-β-brompropen*, $CBr.CH_3$, durch Einw. von Br auf Phenylmethylpropen lgelbes Öl, $Sdp._{13}$ 114 bis 116°. *Bsch.*

rkin und A. Fontana. Die elektrolytische Oxydation ns [3]). — Vff. stellten die Versuche an, um in erster Linie riumsmethode zur Überführung des *Anthracens* in *Anthra-* dig zu machen. Zuerst lösten sie Anthracen im Aceton ten Pt-Elektroden. Es konnten aber höchstens 55 Proz. ns in Anthrachinon auf diese Weise übergeführt werden. nn Versuche angestellt, das Anthracen in 20%iger H_2SO_4

7, 230—233. — [2]) Vgl. Hell und Stockmeyer, daselbst, vorvorige Referat, S. 1292. — [3]) Chem. News 89, 236—237.

oder ebenso starker kaustischer Alkalilauge zu suspendieren unter gabe eines O-Überträgers. Als solche bewährten sich besonders Ce- und Mn-Salze. Die Anode bildete ein Bleikessel. 4 Bleikath standen in porösen Tonzellen. Die Anodenoberfläche war 6 qdcm, St dichte 1 Amp. pro qdcm, Spannung 2,5 bis 3,5 Volt, Temperatur 70 80°. Die Ausbeute an Anthrachinon ließ sich nicht wesentlich 10 Proz. bringen. Später zeigte sich, daß man ohne Diaphragma die gleiche Ausbeute erzielte. In diesem Falle bildete ein Rührer $^1/_2$ qdcm Oberfläche die Kathode. Im Großbetriebe würde sich nach sicht der Vff. keine Methode eignen, bei der ein Diaphragma notwe ist. Es werden dann die einschlägigen Patente der Höchster Fa werke, von Darmstädter und Martin Moest besprochen. *Bsc*

A. Fontana und F. M. Perkin. Elektrolytische Oxydation Anthracens [1]). — Die elektrolytische Oxydation des *Anthracens* erschwert durch die geringe Löslichkeit des Anthracens in den gew lichen Lösungsmitteln. Als geeignetes Lösungsmittel wurde Aceto Mischung mit verd. H_2SO_4 gefunden. Die geeignete Mischung folgende: 10 g Anthracen in 550 ccm Aceton und 100 ccm 40% H_2SO_4. Beim Erwärmen tritt klare Lsg. ein, doch kann für vorlie den Zweck auch ein Teil des Anthracens ungelöst sein, da bei schreitender Ausscheidung von *Anthrachinon* stets neue Mengen thracen in Lsg. gehen. Als Elektrolysierzelle diente ein Glastrog zwei in porösen Zellen befindlichen Kathoden, zwischen denen die A rotierte. Die Elektroden waren aus Pt. Stromdichte 1 bis 3 Amp. qdcm, Temperatur etwa 40°. Nachdem der Strom etwas über die rechnete Zeit hindurchgegangen ist, läßt man die Mischung ste worauf das ausgeschiedene Anthrachinon filtriert und gereinigt Bei Anwendung eines Bleigefäßes als Anodenkammer hat das stets dunklere Farbe. In saurer Lsg. wurde bis 55 Proz. Ausbeut alkoh. Lsg. eine geringere erhalten. Zu höheren Ausbeuten, bis 80 P gelangten Vff. mit Hilfe von O-Überträgern, ohne besonderes Lösu mittel, mit einer feinen Suspension von Anthracen, die auf verschie Weise bereitet werden kann. Vff. beschreiben Versuche mit Chr und Chromalaun, Mn in saurer oder alkalischer Lsg. ($MnSO_4$ oder manganat) und Cersulfat. Mit Mangansalz in saurer Lsg. wurden sonst meist dunkle Kristalle erhalten. Es wurde festgestellt, daß auch ohne Diaphragma praktisch die gleichen Resultate erhalten nur ist erforderlich, eine relativ kleine Kathode und eine große A (Bleigefäß) zu wählen und die Zeitdauer der Elektrolyse etwas zu längern. Zum Schluß werden die Patente und Verfahren der Höch Farbwerke, von Darmstädter und Le Blanc besprochen. *Bsc*

A. Haller und A. Guyot. Über das symmetrische γ-Diph anthracen und Dihydro-γ-diphenylanthracen [2]). — Bei der Darst *sym. γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracens* [3]) hatten die Vff. nommen, daß der Bildung dieses Körpers diejenige des *Phenyloxanthr* vorausgehe. In der Tat entsteht bei Einw. einer äth. Lsg. von Ph

---

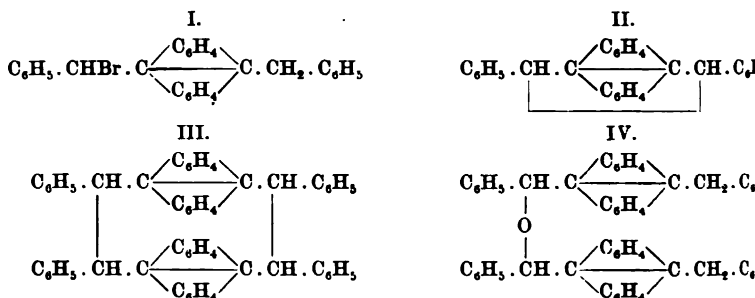
[1]) Zeitschr. Elektrochem. **11**, 99—105; vgl. vorstehendes Refera
[2]) Compt. rend. **138**, 1251—1254; Bull. soc. chim. [3] **31**, 795—80
[3]) Compt. rend. **138**, 327.

romid auf eine äth. Suspension von Anthrachinon, sofern geringen Überschuß ist und die Mischung erwärmt wird, . durch schwache HCl fast reines *Phenyloxanthranol.* Aus tsteht bei weiterer Einw. von Phenylmagnesiumbromid mit ısbeute das *γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracen.* Wird les freien Phenyloxyanthranols dessen *Monomethyläther*, $)_2 > C(C_6H_5)(OCH_3)$, verwendet, so entsteht in fast theoreeute der *Monomethyläther des sym. γ-Dihydroxyl-γ-diphenylracens*, $(C_6H_5)(OH)C < (C_6H_4)_2 > C(O.CH_3)(C_6H_5)$. Farbe. Smp. 274°. In konz. H_2SO_4 indigblaue Lsg. Behandelt ol oder, weniger vorteilhaft, dessen Monomethyläther in sd. sessig mit alkoh. HCl, so erhält man *γ-Dichlor-γ-diphenylracen*, $C_6H_5.CCl < (C_6H_4)_2 > CCl.C_6H_5$. Blättchen, Smp. Zers. Durch konz. H_2SO_4 wird der Körper mit blauer t unter HCl-Entw. Das Dichlorprod. ist ein energisches und Chlorierungsmittel, wobei es selbst unter Verlust von *γ-Diphenylanthracen* übergeht. Sehr glatt und rein erhält *ym. γ-Diphenylanthracen*, $C_6H_5.C \lessdot (C_6H_4)_2 \gtrdot C.C_6H_5$, von Zinkstaub oder KJ — hier unter J-Ausscheidung — Eisessiglsg. des Diols, durch Reduktion des Monomethyliols, durch einfaches Schmelzen der erwähnten Dichlorverb., ation des unten zu beschreibenden Dihydrürs durch den chen O und durch anhaltendes Kochen einer Lsg. des Diols ol. Ambrafarbige Kristalle aus CS_2. Smp. 240°. Sublimiert zers. Die Lsgg., mit Ausnahme der CS_2-Lsg., fluorescieren Bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig wird das nthracen in das Diol zurückverwandelt. Wirkt Natriumgere Zeit auf die alkoh. Suspension des sym. γ-Diphenylbis zum Verschwinden der Fluorescenz ein, so entsteht das *henyldihydroanthracen*, $C_6H_5.CH < (C_6H_4)_2 > CH.C_6H_5$. nicht fluorescierende Nadeln aus Toluol und A. Beim Er-H abgespalten. Smp. ungenau. Eine frische, im Vakuum chluß getrocknete Probe schm. bei 218°. *Bsch.*

pmann und R. Fritsch. Studien in der Anthracenreihe. enzylanthracen und seine Derivate [1]). — Vff. prüften die n Lippmann und Pollak [2]), betreffend die Reindarst. von racen, nach. Dasselbe erhält man, indem man 100 g An-5 g Benzylchlorid und 10 g Zinkstaub in 1 l CS_2 unter von CO_2 erhitzt, bis die HCl-Entbindung beendet ist. blauer Fluorescenz aus Eisessig. Smp. 241°. Leitet man Lsg. des Dibenzylanthracens mit CO_2 verd. Bromdampf, so *nobromdibenzylanthracen* (Formel I). Gelbe Kristalle aus l. Smp. 187° ohne Zers., wenn rasch erhitzt. Aus diesem teht *Dibenzalanthracen*, $C_{56}H_{40}$, bei langandauerndem Er-25 bis 130°. Ebenso entsteht dasselbe durch langes Kochen nem W., durch Einw. von überschüssigem Eisessig und durch Bzl.-Lsg. mit Bleiacetat oder Kaliumacetatlsg. Außerdem durch Einw. von 1 Mol. des Bromids auf 2 Moll. Chinolin ein

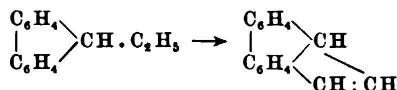
Akad. Ber. 113, 429—443. — [2]) Monatsh. Chem. 23, 402 (1902).

monomolekulares Dibenzalanthracen, $C_{28}H_{20}$ (Formel II). Dagegen g winnt man das *bimolekulare Dibenzalanthracen*, $C_{56}H_{40}$ (Formel III) Hauptprod., wenn man 10 g Bromid und 3 g Chinolin mit Bzl. 10 St erhitzt und nachher die gleiche Chinolinmenge zufügt und wieder 10 Stdn. erhitzt. Das *bimolekulare Dibenzalanthracen* bildet gelbe K stalle vom Smp. 184°. In Chlf. mit rötlicher Fluorescenz l. Mit ko H_2SO_4 tritt zum Unterschied von Dibenzalanthracen Grünfärbung e Das *monomolekulare Dibenzalanthracen* erhält man am besten durch E hitzen des Bromids mit einem geringen Überschuß von Essigsäu anhydrid. Gelbe Kristalle, Smp. 234 bis 236°, ll. in w. Chlf. mit bla Fluorescenz. Aus dem Bromdibenzylanthracen und Anilin entsteht d *Anilinderivat des Dibenzylanthracens*, $C_{34}H_{28}N$. Gelbgrüne Krista Smp. 233°. Aus dem Bromid, $C_{28}H_{21}Br$, und A. bildet sich un HBr-Entw. *Äthoxyldibenzylanthracen*, $C_{30}H_{26}O$. Weiße Kristalle aus Smp. 197°. Die *Verb. mit Kristallbenzol*, $(C_{28}H_{21}O.C_2H_5)_4.C_6H_6$, sch bei 217°. Beim Kochen mit 5 Proz. H_2SO_4 wird der Äther verseift z *Verb.* $C_{56}H_{42}O$ (Formel IV). Weiße Schuppen, Smp. 213 bis 215°.



Silberacetat wirkt auf das *Bromid* 1. unter Bildung von AgBr, Essi säure und *Dibenzalanthracen*, 2. unter Bildung des *Essigsäureeste* $C_{30}H_{24}O_2 = C_{28}H_{21}\text{–}OCO.CH_3$, welcher durch Ä. vom Dibenz anthracen getrennt werden kann. Weiße Kristalle, die bei 158° wei werden. Bei der Verseifung entsteht aus diesem Essigsäureester e sekundärer A., das *Oxydibenzylanthracen*, $C_{28}H_{22}O$. Fleischrote K stalle, Smp. 151°. *Bsch.*

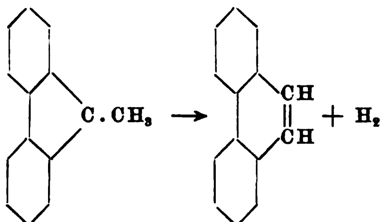
C. Graebe. Über die Bildung von Phenanthren aus Fluoren [1]. Unter den Teerbestandteilen, welche bisher nicht auf synthetisch Wege erhalten werden konnten, befindet sich das *Fluoranthen (Idr* Vf. hat versucht, auf Grund der von Fittig aufgestellten Konstitutio formel das letztere auf pyrogenem Wege aus *9-Äthylfluoren*, darzustelle



Beim Durchleiten des *Äthylfluorens* durch eine ganz schwach rot glühen Röhre wurde aber als Hauptprod. *Phenanthren* vom Smp. 99° erhalt und zwar in einer für pyrogene Rkk. sehr guten Ausbeute. Eben

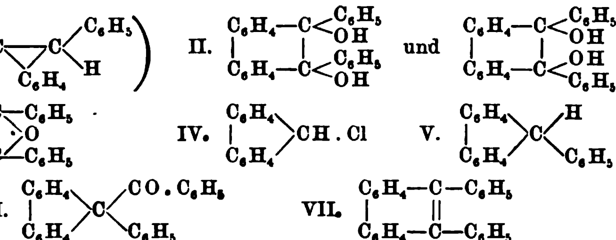
[1]) Ber. 37, 4145—4146.

thylfluoren Phenanthren. In beiden Fällen wird also, wie r und Grob[1]) beobachtet haben, der Fünfring aufgespalten, Bildung eines Sechsringes:



Bsch.

ıer und A. Grob. 9,10-Diphenylphenanthren, ein Produkt ırer Umlagerungen[2]). — Die Vff. haben sich mit der Auf-Konstitution eines von Klinger und Lonnes[3]) beschrie-*nwasserstoffes*, $C_{26}H_{18}$, befaßt, der durch Reduktion von *phenylpinakolin* entsteht. Als Ausgangsmaterial dient *Di-ylmethan (Phenylfluoren).* Durch Einw. von Benzoylchlorid uorenkalium entsteht das bekannte *Benzoylphenylfluoren*, kmäßiger aus Triphenylmethan dargestellt werden kann. i der Reduktion den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ *(9,10-Di-thren).* Die für diese Verb. von Klinger und Lonnes nommene Formel (I) hat sich gleichfalls als irrig erwiesen.



ır die Konstitution des *Diphenylphenanthrens* ist die Oxy-*Dibenzoyldiphenyl* und seine Synthese aus Phenanthren-assen. Dieses geht mit Phenylmagnesiumbromid über in *ldihydrophenanthren* (II), das bei der Reduktion mittels P en Kohlenwasserstoff liefert. Wird o-Dibenzoyldiphenyl KOH in alkohol. Lsg. reduziert, so entsteht *Diphenyldioxy-ıthren*, das dem oben erwähnten isomer ist (Formel II,). Beide Verbb. geben beim Erhitzen mit Mineralsäuren und dasselbe Prod., welches die Vff. als oxydisches An-el III) ansehen. Hieraus ergibt sich, daß der durch Re-Benzoylphenylfluoren entstehende Kohlenwasserstoff das *lphenanthren* ist. Durch diese Untersuchungen waren die er Lage, die Konstitution eines anderen von Klinger und gestellten Kohlenwasserstoffs, $C_{26}H_{16}$, aufzuklären. Auf Reduktion von *Diphenylenphenanthren* entstehenden Kohlen-

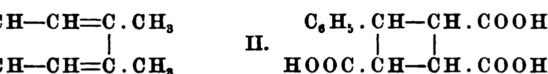
7, 2887—2903; vgl. das nachfolgende Referat. — [2]) Ber. 37, [3]) Ber. 29, 2152; JB. f. 1896, S. 1421.

wasserstoff: *9,10-Diphenylenphenanthren*, und das durch Oxydation bildete *Diketon*, $C_{26}H_{16}O_2$, wollen die Vff. zurückkommen. *Expe mentelles: Diphenylcarbinol (Fluorenalkohol)* wird vorteilhaft du Reduktion des *Diphenylenketons* mittels Zn und NH_3 erhalten. Schn weiße Nadeln aus A. oder hexagonale, kristallbenzolhaltige Täfelc aus Bzl. Smp. 152°. *Diphenylenchlormethan* (IV) aus Fluorenalko und PCl_5. Farblose Nadeln aus A. Einige Male verlief diese Rk. anderem Sinne, doch ist Näheres nicht festgestellt. *Diphenylenphen methan* (*Phenylfluoren*, Formel V) entsteht aus Diphenylenchlormet und $AlCl_3$ in thiophenfreier Benzollsg. Farblose Nadeln aus Eise nach vorherigem Sublimieren. Smp. 146 bis 148°. *Benzoylphen fluoren* (VI) entsteht aus Phenylfluorenkalium und Benzoylchlorid u Luftausschluß; bessere Ausbeute erhält man aus Triphenylmethan n Hanriot und St. Pierre (loc. cit.). Beim Erhitzen dieser Verb. KOH im Rohr auf etwa 200° bildete sich *Diphenylenphenylmeth Benzoylphenylfluoren* wird durch P und HJ unter Druck in *Diphen phenanthren* verwandelt. *o-Dibenzoyldiphenyl*, $(C_6H_4.CO.C_6H_5)_2$, kon aus o-Brombenzophenon (Smp. 42°) und Cu-Pulver beim Erhitzen 360° erhalten werden; es erwies sich identisch mit dem durch Oxydat des *Kohlenwasserstoffs*, $C_{26}H_{18}$, erhaltenen Körper (Smp. 165 bis 16 welchen Klinger und Lonnes erhalten hatten. *o-Dibenzoyldiphe* bildet bei der Dest. mit Zinkstaub *9,10-Diphenylphenanthren* (V Farblose Nadeln aus Eisessig nach vorheriger Sublimation. Smp. bis 234°. Versetzt man o-Dibenzoyldiphenyl in 95%iger Alkohol mit Zinkstaub und KOH, so scheidet sich auf Zusatz von W. *Pinakon*, $C_{26}H_{20}O_2$ (II), aus dem Filtrat aus. Weiße Nadeln aus Smp. 202 bis 204°. Die Oxydation des Pinakons, $C_{26}H_{20}O_2$, und Diphenylphenanthrens in Eisessiglsg. mittels CrO_3 führte in beiden Fä zu *Dibenzoyldiphenyl*. Reduziert man das Pinakon vom Smp. 202 204° in gleicher Weise wie das Benzoylphenylfluoren mit HJ und so erhält man glatt *9,10-Diphenylphenanthren*. Aus Phenanthrenchi und Benzolmagnesiumjodid entsteht das *Pinakon* (II) vom Smp. bis 179°. Farblose Kristalle aus W. Die Oxydation dieser Verb. mit CrO_3 in Eisessig führte zu *o-Dibenzoyldiphenyl*, das, mittels NaOH Zinkstaub reduziert, in das *Pinakon* vom Smp. 202 bis 204° üb ging. Aus den beiden isomeren Pinakonen (II) konnte durch hitzen mit konz. HCl oder verd. H_2SO_4 im Rohr auf 200 bis 2 das *Anhydrid*, $C_{26}H_{18}O$ (III), erzeugt werden. Prismen aus A. S 194 bis 196°. *Bsch*

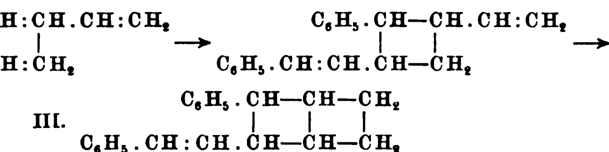
C. N. Riiber. Über die Konstitution des Bisdiphenylbutadiën — Das *1-Phenylbutadiën-(1,3)*, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2$ [2]), polymeris sich zu einem gegen $KMnO_4$ und Br ungesättigten Kohlenwasser $C_{20}H_{20}$, dem *Bisdiphenylbutadiën* [3]). Doebner und Staudinge welche die gleiche Verb. durch trockene Dest. von Allocinnamylid essigsäure mit Chinolin herstellten, hielten Formel I für wahrscheinl jedoch kann diese Formel *nicht* zutreffen, da die Oxydation *keine s Diphenylbernsteinsäure* liefert, sondern *Benzoësäure* und eine dreibasis

[1]) Ber. 37, 2272—2276. — [2]) JB. f. 1903, S. 1138. — [3]) Lieberma u. Riiber, Ber. 35, 2697. — [4]) Ber. 36, 4326; JB. f. 1903, S. 1353.

Zus. $C_{13}H_{12}O_6$, vermutlich *1-Phenyltetramethylen-2,3,4-* Formel II).



ion des Phenylbutadiëns dürfte sich nach Vf. in folgen- ziehen und dem Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{20}$, folgende ıen (III):



innamylidenmalonsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(COOH)_2$, sten gleiche Gewichtsmengen Zimtaldehyd, Malonsäure 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, löst die fest- e in Soda, äthert das Chinolin aus und fällt die Lsg. O_4. Zur Umwandlung in *1-Phenylbutadiën-(1,3)* 100 Tle. dieser Säure mit 60 Tln. Chinolin möglichst das Destillat in Ä. auf, entfernt das Chinolin mittels entstandene *Cinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH$ nit Soda. Durch Ä. kann man dann ein Gemisch von ffen extrahieren, aus dem beim Fraktionieren im Vakuum *henylbutadiën* reines *Phenylbutadiën* erhalten wird. Da- kleiner Menge in dem Kohlenwasserstoffgemisch vor- ubstanzen vom $Sdp._9$ 60° bzw. etwa 150°, sowie zwei ffe vom Smp. 65° bzw. 122°. Die Polymerisation zum *diën* (III) gelingt durch Erhitzen des monomolekularen ffs im HCl-Strom auf 150 bis 155° und Fraktionieren ei etwas Harz zurückbleibt. Die Oxydation des Kohlen- $_0H_{20}$, mit $KMnO_4$ in Aceton ergab *Benzoësäure* und *thylen-2,3,4-tricarbonsäure* (II), die über das Ag-Salz ester rein dargestellt wurde. Nadeln aus Ä. Smp. 184° it Br behandelt, nimmt das Bisdiphenylbutadiën in Br durch Addition und 1 At. unter Substitution auf. $C_{20}H_{19}Br_3$, kristallisiert aus Bzl. in Nadeln. Smp. 223° g. *Bsch.*

nski und E. Dotta. Über einen neuen aromatischen ff: das Phenylacenaphtylmethan [1]). — Der neue Kohlen- $H_{16} = C_6H_5.CH_2.C_{10}H_5<(CH_2)_2>$, bildet sich bei ylchlorid auf Acenaphten in Ggw. von Zinkstaub oder h gebildetem $ZnCl_2$. Man erhitzt 5 Tle. Acenaphten ylchlorid und 3 Tln. frisch geschmolzenem und pulveri- m Ölbade auf 125°. Es tritt starke HCl-Entw. auf. hläßt, erhitzt man noch 2 Stdn. auf 150 bis 180°, gießt

chim. [3] 31, 373—381; Krakauer Akad. Anz. 1904, S. 36—41

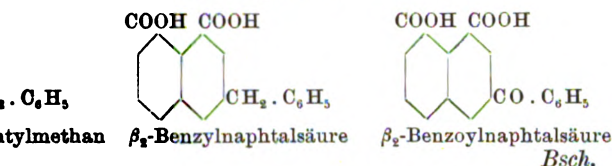
die noch warme Fl. vom Chlorzink ab in eine Retorte und fraktion dieselbe. Das bei 320° übergehende Destillat besteht der Hauptsa nach aus unverändertem Acenaphten; zwischen 320 und 360° geht *Phenylacenaphtylmethan* größtenteils über. Dasselbe wird noch zwei fraktioniert, wobei man das bei 330 bis 350° übergehende Desti gesondert auffängt. Dieses Destillat stellt ein schweres, bald erstarr des Öl dar, welches aus heißem A. in Nadeln vom Smp. 112 bis 1 kristallisiert. Sdp. 340 bis 345°. Durch Oxydation mittels Na_2Cr in Eisessiglsg. geht das *Phenylacenaphtylmethan* über in ein Gem von *Benzyl-* und *Benzoylnaphtalsäureanhydrid*, das durch siedender getrennt werden kann. Das in A. l. Produkt, das *Benzylnaphtalsä anhydrid*, $C_{19}H_{12}O_3 = C_6H_5 . CH_2 . C_{10}H_5<{CO \atop CO}>O$, wird bei Extraktion zuerst als ein Gemisch von Säure und Säureanhydrid weißen Nadeln vom Smp. 160 bis 163° erhalten, welches durch Erhit auf 160 bis 165° und Umkristallisieren aus Eisessig in reines Anhy vom Smp. 175° übergeht. Konz. H_2SO_4 löst das Anhydrid mit ge Farbe; beim Verdünnen mit W. tritt schwach blau fluorescierende ein. Die Bildung des nachstehend beschriebenen Imids beweist, eine zweibasische Säure vorliegt. *Benzylnaphtalsäureïmid*, $C_6H_5 .$ $C_{10}H_5<{CO \atop CO}>NH$, erhält man durch längeres Erhitzen des Ben naphtalsäureanhydrids mit konz. NH_3. Weiße Nadeln vom Smp. 2 *Benzoylnaphtalsäureanhydrid*, $C_6H_5CO\,C_{10}H_5<{CO \atop CO}>O$, hinterbleibt Extraktion des Säuregemisches mittels A. Prismen aus Eisessig. S 196°. Gleicht in seinen Eigenschaften der *α-Benzoylnaphtalsäure*, bi aber ein *Oxim*, $C_{19}H_{11}O_4N$, gelbliche Prismen aus Eisessig, Smp. 2 unter Zers., welches von dem der letzteren Säure verschieden *Benzoylnaphtalsäureïmid*, $C_{19}H_{11}O_3N$, Nadeln vom Smp. 252°. Phenylacenaphtylmethan verhält sich bei Einw. von Schwefel wie Acenaphten selbst, indem es einen gelben komplexen Kohlenwasser und einen roten S-haltigen Körper bildet. *Bsc*

Ch. Dziewonski und M. Wechsler. Über die Konstitution *β*-Phenylacenaphtylmethans und seiner Oxydationsprodukte: *β*-Ben naphtalsäure und *β*-Benzoylnaphtalsäure[1]). — Die Arbeit hatte Ziel, die *Benzoylnaphtalsäure* durch trockene Dest. mit CaO in Benz naphtalin überzuführen und dieses in Benzoylnaphtalinoxim zu wandeln. Auf diese Weise wurde das bei 174° schm. *Oxim* des *β-Benz naphtalins* erhalten. Es folgt daraus, daß die Benzoyl- und Benzylgru zur Acenaphtylgruppe in *β*-Stellung steht. Ob diese *β*-Stellung β_1 β_2 ist, wird von den Vff., wie folgt, und zwar für β_2 entschieden. handelt man das Phenylacenaphtylmethan mit S, so findet, wie aus vorstehend referierten Arbeit hervorgeht, Rk. ausschließlich zwisc den Methengruppen des Acenaphtyls statt, während die Methengru des Benzylrestes unverändert bleibt. Hieraus schließen die Vff., daß letztere Methengruppe von den beiden anderen etwas entfernt ist

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 922—925; Krakauer Akad. Anz. 1904, S. 208— vgl. auch vorstehendes Referat.

einnimmt. Die Konstitutionsformeln des Kohlenwasser-
Säuren sind also die folgenden:



Bsch.

dlin. Verbrennungswärmen des Triphenylmethyls und nylmethanderivate[1]). — Nachstehende thermochemische nnen zur Orientierung über die bei der Synthese der Ros- elte Energie dienen. *Trinitrotriphenylmethan*, $(NO_2 . C_6H_4)_3$ 3°. Verbrennungswärme = 2272,8 Kal. bei konstantem 9 Kal. bei konstantem Druck. Bildungswärme aus den — 32,7 Kal. *Trinitrotriphenylcarbinol*, $(NO_2 . C_6H_4)_3C$ 3°. Verbrennungswärme = 2218,3 Kal. bei konstantem Kal. bei konstantem Druck. Bildungswärme = + 22,0 Kal. *nylcarbinol*, $(NH_2 . C_6H_4)_3C . OH$. Verbrennungswärme . bei konstantem Vol., = 2483,5 Kal. bei konstantem ngswärme = — 36,3 Kal. *Rosanilinchlorhydrat*, $(NH_2$ $_4NH_2Cl + H_2O$. Verbrennungswärme = 2468,6 Kal. bei ., = 2471,1 Kal. bei konstantem Druck. Bildungswärme l. *Hexamethylrosanilinchlorhydrat*, $[(CH_3)_2N . C_6H_4]_2C$ $_2Cl + H_2O$. Verbrennungswärme = 3446,0 Kal. bei kon- = 3450,2 Kal. bei konstantem Druck. Bildungswärme *phenylmethyl*, $(C_6H_5)_3C$. Verbrennungswärme = 2377,7 Kal. Vol., = 2380 Kal. bei konstantem Druck. Bildungs- 1 Kal. *Ditriphenylmethylperoxyd*, $(C_6H_5)_3C . O . O . C(C_6H_5)_3$. ärme = 4632,8 Kal. bei konstantem Vol., 4636 Kal. bei ck. Bildungswärme = — 18 Kal. *Ditriphenylmethylessig-* $C]_2O(C_2H_5) . CO . CH_3$. Verbrennungswärme = 5275,9 Kal. Vol., = 5281 Kal. bei konstantem Druck. Bildungs- Kal. Das *Triphenylmethyl* ist hiernach ein stark endo- hlenwasserstoff, was besonders deutlich sich ergibt, wenn r Oxydation des Triphenylmethyls (+ 124 Kal.) und Tri- (+ 91 Kal.) entwickelten Wärmen vergleicht. *Bsch.*

zycki und J. Gyr. Über den triboluminescierenden asserstoff des Rosanilins[2]). — Die Vff. hatten früher[3]) ng des von ihnen dargestellten *Diphenyl-m-tolylmethans* bezeichnet mit KWB) mit dem von E. und O. Fischer dargestellten Kohlenwasserstoff (= KWF) und dem von altenen Kohlenwasserstoff (= KWH) in Aussicht gestellt. oen E. und O. Fischer über die Identifizierung ihres offs = KWF mit dem der Vff. = KWB berichtet. Die iber das Resultat ihrer direkten Vergleichung von KWF KWH. Alle drei Kohlenwasserstoffe stellen abgestumpfte

end. **139**, 732—733. — [2]) Ber. 37, 3696—3699. — [3]) Vgl. da-

Prismen dar. Die Smpp. waren bei KWF = 62 bis 63°, bei = 59,5 bis 61°, bei KWB = 60 bis 61°. Beim Anreiben mit H_2SO_4 ist KWF ungefärbt, KWB kaum gefärbt, KWH gelb g Der KWH, im Dunkeln mit einem Glasstabe gerieben, strahlt tensiv blaues Licht aus. Diese *„Triboluminescenz“* wird inte je mehr KWH umkristallisiert (gereinigt) wird. Auch KWB und gaben diese Triboluminescenz, welche Hemilian für KWF in gestellt hatte. *Diphenyl-p-tolylmethan* zeigt in Übereinstimmu den Angaben von Hemilian keine Triboluminescenz, ebensowe *o-Isomeren* oder das *Diphenyl-m-tolylcarbinol* vom Smp. 67 b Durch vorsichtige Oxydation hatten die Vff. als erstes Prod. das *C* zurückgewonnen, durch dessen Red. KWB erhalten worden Hemilian[1]) hatte bei energischer Oxydation von KWH eine *Tri carbinolcarbonsäure* vom Smp. 160 bis 162° erhalten. Zur g Säure gelangten Vff., als sie das *m-Carbinol* mit Chromsäureg oxydierten und im übrigen nach Hemilians Vorschrift verfuhre Vff. glauben, daß nunmehr der letzte Zweifel an der Identit Kohlenwasserstoffe KWF, KWH und KWB gehoben sei. *I*

N. E. Tousley und M. Gomberg. Über Tri-p-tolylm derivate[2]). — Gomberg und Vödisch[3]) haben gezeigt, da analog dem Chloroform sich nicht so leicht mit Toluol als mit Bz densieren läßt. Während die Ausbeute an Triphenylchlormeth bis 95 Proz. der Theorie beträgt, ist die des Tritolylchlormetha günstigsten Falle 20 bis 30 Proz. Vff. haben festgestellt, daß i teren Falle ein p-Tritolylderivat vorliegt, und haben, vom Tri-p chlormethan ausgehend, verschiedene andere Derivate des p-T methans studiert. *Tri-p-tolylchlormethan* wurde aus 350 ccm 700 ccm Toluol in 1000 ccm CS_2 unter Zusatz von 350 ccm Al halten. Der Zusatz des letzteren nahm 3 Tage in Anspruch. Na die Rk. in der Kälte verlaufen ist, wird das Gemisch auf Eis gegossen. Die CS_2-Lsg. wird dann mit HCl gesättigt, um et bildetes Carbinol in Chlorid zurück zu verwandeln, und über Ca trocknet. Nach dem Abdestillieren von CS_2 hinterbleibt *Tritol methan* in gelben Kristallen. Die Kristalle werden abgesaugt u P. Ä. gewaschen; nach dem Umkristallisieren aus Essigäther ode wurden 150 g = 32,8 Proz. der Theorie erhalten. Bei höhere Temperatur ist die Ausbeute schlechter. *Tri-p-tolylchlormethan* 173°. Der Konstitutionsnachweis des obigen Chlorids als eines tolylderivates folgt aus der Synthese des gleichen Prod. aus *p-Tol* und *p-Tolyläthylester* nach Grignard. p-Tolyljodid und p-Tolu wurden beide aus reinem p-Toluidin hergestellt. Die p-Tolu wurde in den Äthylester übergeführt. 50 g p-Tolyljodid, 4,8 und 60 g absoluter Ä. wurden erhitzt. Zu dieser Lsg. des p magnesiumjodids wurden 18 g p-Toluylsäureäthylester, in dem g Vol. absolutem Ä. gelöst, hinzutropfen gelassen und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Eiswasser wurde die Mg dann zersetzt und der Ä. und überschüssiges p-Tolyljodid im I

[1]) Ber. 16, 2369; JB. f. 1883, S. 562. — [2]) Amer. Chem. Soc. 1516—1523. — [3]) Daselbst 23, 177.

iert. Das hinterbleibende Carbinol wurde in Ä. gelöst,
$CaCl_2$ getrocknet und trockenes HCl-Gas eingeleitet,
ol in das *Chlorid* überzuführen. Beim Abdunsten des Ä.
s letztere in farblosen Kristallen vom Smp. 164° aus.
ar identisch mit dem nach Friedel-Crafts aus CCl_4
altenen. *Tri-p-tolylcarbinol*, $(CH_3 . C_6H_4)_3C . OH$. Das
aus dem Chlorid erhalten durch gelindes Erwärmen des
ner Mischung aus gleichen Teilen H_2SO_4 und Essigsäure.
er wird das Carbinol kristallinisch abgeschieden. Farb-
mp. 94°. *Äthoxy-p-tritolylmethan*, $(CH_3 . C_6H_4)_3C . O . C_2H_5$,
ormethan und Natriumäthylat in absoluter alkoh. Lsg.
deln aus P. Ä., Smp. 111°. Acetylchlorid erzeugt, wie
carbinoläther Triphenylchlormethan [1]), so aus dem *Äth-*
than Tri-p-tolylchlormethan vom Smp. 173°. Das letztere
s gebildet beim Behandeln von *Tri-p-tolylcarbinol* mit
Tri-p-tolylbrommethan, $(CH_3C_6H_4)_3CBr$, entsteht durch
auf eine Lsg. des Carbinols in P. Ä. Kristalle aus CS_2
p. 165°. Durch Einw. von Br auf eine Lsg. von Tritolyl-
Chlf. entsteht wahrscheinlich das *Tritolylbrommethan-*
Dasselbe schmilzt bei niederer Temperatur und konnte
rein erhalten werden. Wirkt J auf eine Lsg. von *Tri-*
n in CS_2 ein, so entsteht ein *Perjodid*, welches in schwarz-
en von Metallglanz kristallisiert, Smp. 118 bis 120°. Die
stimmten je nach den Versuchsbedingungen auf *Tetra-*
d. Bei der Behandlung von Tritolylcarbinol mit HJ ent-
dmethanperjodid vom Smp. 138°. Die HJ führt einen
ols in Jodid über, während ein anderer Teil des Carbinols
than red. wird, wobei 1 Äq. J aus HJ in Freiheit gesetzt
gebildete J verbindet sich mit dem *Tritolylcarbinoljodid*
Perjodid von verschiedener Zus. entstehen. Ein *Penta-*
rhalten durch Lösen von 2 g Tritolylcarbinol und 5 g J
ättigen der Lsg. mit trockenem HJ-Gas. Schillernde
e, Smp. 77°. *Tri-p-tolylmethan*, $(CH_3C_6H_4)_3CH$, aus Tri-
n durch Red. mittels Zn und Essigsäure erhalten. Dickes
$_{28}$ = 260 bis 262°. Bei Oxydation des Tri-p-tolyl-
els CrO_3 und Essigsäure wurde eine *Säure*, $C_{19}H_{17}O_7$
$H)_3COH$, erhalten, welche, ohne zu schm., sich verflüch-
lylaminomethan, $(CH_3C_6H_4)_3C . NH_2$, aus Tri-p-tolylchlor-
H_3. Kristalle aus Ä. und P. Ä., Smp. 112°. *Tri-p-tolyl-*
$CH_3 . C_6H_4)_3CHN . C_6H_5$, aus Tri-p-tolylchlormethan und
ollsg. Feine weiße Kristalle aus Aceton, Smp. 64°. Beim
HCl wird *Tritolylcarbinol* gebildet; beim Sieden mit A.
y-p-tritolylmethan, Smp. 111° (siehe oben). *Tri-p-tolyl-*
in, $(CH_3 . C_6H_4)_3CHNC_6H_4CH_3$, wurde aus Tri-p-tolyl-
nd p-Toluidin in Benzollsg. erhalten. Weiße Kristalle
p. 151°. Was die *Leitfähigkeit* der Chlor- und Brom-
gt, so ist für das Triphenylchlormethan früher [2]) gezeigt
es in Lsg. von Benzonitril bedeutende elektrische Leit-

Chem. Soc. J. **24**, 618 u. **25**, 1271. — [2]) Ber. **35**, 2404.

fähigkeit besitzt. Dasselbe ist für *Tritolylchlormethan* un *brommethan* gefunden worden. Das Benzonitril hat sich als sierendes Lösungsmittel bewährt. Seine spez. Leitfähigkeit is bei 20°. Als der Elektrolyt hinzugefügt wurde, nahm die gelbgrüne Farbe an. Folgende Resultate wurden bei 20° erh Vol. in Litern, enthaltend 1 Mol, ist mit v, die mol. Leitfä μ bezeichnet.

Tritolylchlormethan.

v	1184	375,8	226,7	131,9	88,7	54
μ	1,713	1,023	0,8405	0,6413	0,5126	0,3

Tritolylbrommethan.

v	1161	571,9	281,8	107,5	85,59	54,
μ	4,515	3,969	2,621	1,611	1,464	1,1

M. Gomberg. Über Triphenylmethyl. VIII. Mitte Vor einiger Zeit hat Vf. über die Existenzfähigkeit einer Körpern berichtet, die dem Triphenylmethyl analog sind[2]). dieses Problems ist es ihm gelungen, nachzuweisen, daß die Metallen auf die Triphenylmethanabkömmlinge wirklich der Triphenylchlormethan selbst ähnlich ist und daß sich auf eigenartig gefärbte Körper darstellen lassen. Die gefärbten I Körper — gelb, orange, rot, fuchsinviolett, blaugrün usw. ständig nur unter Luftabschluß bzw. O-Ausschluß. An de Oxydation ein, und es entstehen dabei in allen Fällen die *P Triphenylmethanderivate*, gerade wie beim Triphenylmethyl Rk. verläuft daher folgendermaßen: RR'R''C.Cl + Me = + MeCl und 2 (RR'R''C) + O_2 = RR'R''C.O.O.CRR'R''. zuerst die p-substituierten Verbb. untersucht, um experimen stellen, in welchem Maße die Bildung dieser Körper mit de der drei Benzolkerne im Zusammenhange steht. — I. *Tolylde p-tolylcarbinolchlorid*, $(CH_3.C_6H_4)_3CCl$, wurde nach Fried durch Kondensation von CCl_4 und Toluol erhalten. Smp. 1 Erwärmen mit einer Mischung von Schwefel- und Essigsäure Behandeln mit H_2O entsteht aus dem Chlorid leicht das en *Carbinol*. Smp. 94°. Letzteres gibt mit konz. H_2SO_4 ti Lsgg. Die Konstitution dieses Tri-p-Tolylcarbinols als ein wurde nachgewiesen durch Vergleich mit dem Carbinol, w Grignard aus p-Jodtoluol und p-Toluylsäureester erha Wenn Tritolylchlormethan in Lsg. von Ä., Bzl. usw. mit mo *Luftabschluß* behandelt wird, so nimmt der Körper in Lsg. e rote Färbung an. Beim Aufbewahren geht dieser gefärbte u Körper in einen farblosen gesättigten über. Vf. nimmt a Radikal *Tritolylmethyl* sich zu *Hexatolyläthan* polymerisiert mol. Ag *bei Luftzutritt* auf eine Lsg. des Tritolylchlormethan geeigneter Weise ein, so entsteht mit 20 bis 40 Proz. Au *Peroxyd*, $(C_6H_4CH_3)_3C.O.O.C(C_6H_4.CH_3)_3$. Kristalle Bzl. oder viel heißem Ä., Smp. 169 bis 170°. Wurde als mittel statt der Luft Natriumperoxyd angewandt, so entstand

[1]) Ber. **37**, 1626—1644. [2]) Vgl. Ber. **36**, 3927; JB. f. 190

n Behandeln mit Essigschwefelsäure (1 : 4) wurde aus
as *Tritolylcarbinol* gewonnen. Durch gasförmige HCl
tand aus dem Peroxyd *Tritolylchlormethan*. *Di-p-tolyl-*
lorid wurde nach Grignard aus p-Bromtoluol und
ylester dargestellt. Smp. 106 bis 107°. Das *Chlorid*
, H_2SO_4, Essigsäure usw. in das bei 79 bis 80° schm.
delt. Das *Peroxyd*, $(C_6H_4.CH_3)_2(C_6H_5)C.O.O.C.(C_6H_5)$
urde aus dem *Ditolylphenylchlormethan* durch Behandeln
n Ag erhalten bei Anwendung von Luft als Oxydations-
xyd ist, im Gegensatz zu den meisten hier beschriebenen
l. Es kristallisiert aus einer Mischung von Bzl.-Ligroin,
3°. *Diphenyl-p-tolylcarbinolchlorid* wurde erhalten durch
(30 g) auf eine Mischung von 30 g Benzophenonchlorid
in 200 ccm CS_2. Nach mehrstündigem Stehen wurde
n Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, das
h mit Eiswasser zersetzt, die abgehobene CS_2-Schicht
esättigt und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Ab-
CS_2 hinterblieb das *Diphenyltolylcarbinolchlorid* mit 70
r theoretischen Ausbeute. Das *Peroxyd*, $(C_6H_4.CH_3)$
$C(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)_2$, wurde nach der oben beschrie-
aus dem Diphenyl-p-tolylcarbinolchlorid dargestellt.
p. 170 bis 171°. — II. *Halogensubstituierte Triphenyl-*
rivate. *p-Chlortriphenylcarbinolchlorid* wurde erhalten
Chlorbenzol auf Benzophenonchlorid in Ggw. von $AlCl_3$
ungsmittel. Kristalle aus Ligroin, Smp. 87°. Die Darst.
- und J-Verbb. geschah nach etwas veränderter Methode.
od. wurde nach der Zers. mit H_2O von dem Überschuß an
ittels Dampfdest. befreit. Das so entstandene Carbinol
löst und mittels HCl in das *Carbinolchlorid* verwandelt.
erivates 111°; Smp. des *J-Derivates* 119°. *p-Chlortri-*
lorid konnte auch aus p-Chlorbenzophenon hergestellt
ztere wurde mittels PCl_5 in p-Chlorbenzophenonchlorid
ches mit Bzl. nach Friedel-Crafts in das p-Chlortri-
lorid übergeführt wurde, das mit dem oben beschriebenen
Alle 3 p-monohalogensubstituierten Triphenylcarbinol-
en sich gegen Metalle wie die Tolylverbb., indem sie
te Körper geben, die sich an der Luft zu Peroxyden,
$C.O.O.C(C_6H_5)_2(C_6H_4X)$, oxydieren. Auch diese
Ä. unl. Das *Chlorderivat* schm. bei 165°, die *Br-* und
67 bzw. 169°. *Tri-p-chlortriphenylcarbinolchlorid*, aus
Tetrachlorkohlenstoff. Kristalle aus Ligroin, Smp. 146
Peroxyd, $(C_6H_4Cl)_3C.O.O.C(C_6H_4Cl)_3$, entsteht wahr-
metallisches Ag in 3%iger Benzollsg. des Trichlor-
lchlorids unter Luftzutritt. Smp. 140 bis 142° (?). *Di-*
ylcarbinolchlorid wurde aus Benzophenonchlorid und
$_2$-Lsg. bei Ggw. von Al_2Cl_6 erhalten. Schneeweiße Kri-
igroin, Smp. 169°. Das *Peroxyd*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2C.O.O$
$)_2$, entsteht aus Diphenyl-α-naphtylcarbinolchlorid in
mol. Ag unter Luftzutritt. *Trinaphtylcarbinol* (?), aus
und $AlCl_3$ in CS_2-Lsg. *Tri-p-nitrotriphenylcarbinolchlorid*

wurde aus Trinitrotriphenylcarbinol bereitet. Das *rohe Carbinol* is in heißem Nitrobenzol, woraus es durch A. und Ä. abgeschieden w Smp. aus Nitrobenzol, A. und Ä. 189° (nach E. und O. Fischer bis 172°). Das *Carbinolchlorid* entsteht, wenn man das Carbinol in von Nitrobenzol oder Phosphoroxychlorid mit PCl_5 behandelt. Ganz konnte das Chlorid nicht erhalten werden. Das *Peroxyd*, $(NO_2.C_6H$ $.O.O.C(C_6H_4NO_2)_3$, schm. bei 218°. Das durch Nitrieren aus phenylmethylperoxyd erhaltene Nitroprod. schm. bei 210°. Zum Sch stellt Vf. Betrachtungen über die Konstitution des Triphenylmet und der neuen Körper an. *Bsc*

M. Gomberg und H. Cone. Über Triphenylmethyl. IX. teilung[1]). — Die Vff. teilen einige neue physikalische Konstanten *Triphenylmethyl* mit. Nach Beschreibung seiner Reindarst. aus phenylchlormethan und Zn in Benzollsg. folgen die Angaben über Löslichkeitsverhältnisse, Smp., Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei Dest. unter vermindertem Druck und die Resultate der Bestimmun des Mol.-Gew. und des Leitvermögens. Im Anschluß daran teilen Vff. einige Schlußfolgerungen bezüglich der Konstitution des Triphe methyls mit. Das Triphenylmethyl in Lsgg. und auch in statu nasc ist zum größten Teil *dimolekular*. Trotzdem kann ihm aber die For des Hexaphenyläthans nicht zukommen; das zeigt eine einfache Ge überstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften be Kohlenwasserstoffe. Ferner ist es zweifelhaft, ob das Triphenylme ein Isomeres des Hexaphenyläthans im gewöhnlichen Sinne des W ist. Auch andere im Sinne der dimolekularen Auffassung aufgest Formeln, z. B. die Heintschelsche, entsprechen nicht dem Chara des Kohlenwasserstoffs. Den Vff. scheint die Formel des Triphe methyls mit dreiwertigem C-Atom immer noch die meiste Berechtig zu haben, weil sie mit dem gesamten chemischen Verhalten am be in Einklang zu bringen ist. Für den dimolekularen Lösungszus wäre dann die Annahme assoziierter Moll. aufzustellen, zu der auch in anderen Fällen, z. B. bei Nitrilen, organischen Säuren schon übergegangen ist. Über die Ursache der ausgesprochenen fähigkeit des Triphenylmethyls in flüssigem SO_2 glauben die Vff., nach weiteren Versuchen ein Urteil fällen zu können. *Bsc*

M. Gomberg und H. Cone. Über Triphenylmethyl. X. teilung[2]). — Die Vff. haben früher gezeigt[3]), daß die Einw. von a sphärischem O auf Triphenylmethyl in geeignetem Lösungsmittel Bildung von *Triphenylmethylperoxyd* führt, welche sich wahrschei im Sinne folgender Gleichung vollzieht: $2(C_6H_5)_3C + O_2 = (C_6H$ $.O.O.C(C_6H_5)_3$. Die Vff. beschreiben die genauere Untersuchung d Vorganges. Es kamen dafür 2 Wege in Betracht: 1. konnte der sorbierte O gemessen und 2. das gebildete Peroxyd gewogen wer Die Resultate der ersten Methode scheinen die Deutung zuzulassen, die Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch mol. O sich quantitati Sinne obiger Gleichung vollzieht — wenigstens soweit die Menge absorbierten O in Betracht kommt. Dagegen erreicht das durch Wäg

---

[1]) Ber. 37, 2033—2051. — [2]) Daselbst, S. 3538—3547. — [3]) Siehe stehendes Referat.

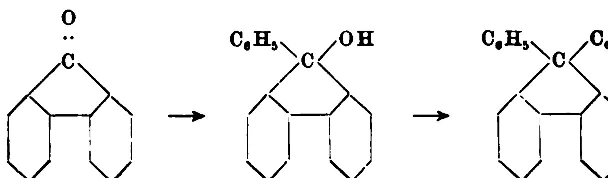
yd nur etwa 80 Proz. der Theorie; 20 Proz. wurden in zers., wobei ölige Prodd. auftraten. Unter den Rkk. des *peroxyds* sind folgende hervorzuheben: Die Vff. haben ;, daß sich bei Einw. von H_2SO_4 auf Triphenylmethyl- *ylcarbinol* bildet und daneben O frei wird: $(C_6H_5)_3C.O.O$ $O = 2(C_6H_5)_3.C.OH + O$. Inzwischen wurde gefunden, rer Menge nicht nachweisbar ist, ebensowenig die An- scher Säure. Man nimmt deshalb an, daß der O in inen Teil des Carbinols weiter oxydiert, und führt hierauf Ausbeute an Carbinol (80 Proz. der Theorie) zurück. *ethylsulfat* ist tief dunkelrot gefärbt und bildet auch so welche bei Abwesenheit von H_2O völlig beständig sind. keit aber bildet sich unter Hydrolyse *Triphenylcarbinol* ch Einw. von Br auf in Chlf. gelöstes Triphenylmethyl- sich das unbeständige *Triphenylbrommethanpentabromid*, Br abspaltet. Suspendiert man das Peroxyd in CCl_4 und inzu, so entsteht *Triphenylmethylbromid*. Läßt man auf diertes Peroxyd Br und J im Überschuß einwirken, *Triphenylbrommethanpentajodid*. Durch PCl_5 wurde aus eben kleinen Mengen *Diphenylenphenylmethan* vom Smp. lich *Benzophenonchlorid* gebildet. Eine Lsg. des Tri- in Bzl. dem Sonnenlicht ausgesetzt entfärbt sich unter n Zersetzungsprodd. konnten 65 Proz. Triphenylmethan in Ä. unl. Körpern nachgewiesen werden. In CCl_4-Lsg. phenylmethan gefunden werden, sondern es hatte sich nylmethyl ein Öl gebildet, welches neben anderen kri- bstanzen auftrat. Diese Verbb. sind noch nicht näher . *Bsch.*

nd Fr. Wiegandt. Über Verbindungen der Stilben- ung [2]). — Vff. haben im Anschluß an frühere Arbeiten [3]) ardschen Rk. Benzylmagnesiumchlorid auf Benzophenon einwirken lassen. Aus Benzophenon wurde auf diese *benzylcarbinol*, $(C_6H_5)_2(C_6H_5.CH_2)C.OH$, vom Smp. 88 , daneben *α-Phenylstilben*, $(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$. Schmale starkem Glanz, Smp. 67 bis 68°. Letzteres verbindet einem kristallisierten *Bromid*, welches leicht HBr ab- ht analysiert werden konnte. Bei Einw. von Piperonal esiumchlorid konnte das entsprechende Carbinol, wenn ntsteht, nicht isoliert werden. Dasselbe spaltet ver- ht H_2O ab, daß an seiner Stelle immer das Stilben- Letzteres ist der *Methylenäther des 3,3-Dioxystilbens*, $H:CH.C_6H_5$, glänzende Nadeln aus A., Smp. 95 bis 96°. *des Ä.* entsteht in Chlf.-Lsg. mit Br. Weiße Kristalle 88°. *Bsch.*

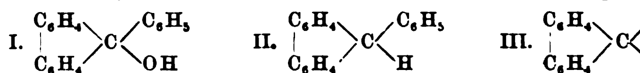
n und R. von Wurstemberger. Über Derivate des nylmethans [4]). — Ullmann und Münzhuber haben

3157. — [2]) Ber. 37, 1429—1432. — [3]) Daselbst, S. 453; S. 1292. — [4]) Ber. 37, 73—78.

gezeigt[1]), daß Triphenylcarbinol sich leicht mit salzsaurem Aminotetraphenylmethan kondensieren läßt. Die Vff. fande das Biphenylenphenylcarbinol dem Tiphenylcarbinol ganz an indem es mit der größten Leichtigkeit in Biphenylenam methan übergeführt werden kann. Ebenso leicht wie Anil sekundäre und tertiäre aromatische Amine unter Bildun sprechenden Biphenylenalkylaminodiphenylmethanderivaten Ausgangsmaterial dienende Biphenylenphenylcarbinol wurde enon und Bromphenylmagnesium gewonnen:



Experimenteller Teil. Biphenylenphenylcarbinol (I). In eine fluß versehenen Rundkolben werden 2 g Mg mit 17,4 g C_6 20 g Äther (wasserfrei) gelöst und 10 g destilliertes Fluore lich unter Kühlung zugesetzt. Nach 1 stündigem Erwär Umsetzung beendet. Man saugt die Mg-Verb. durch ein wäscht mit wenig Ä. nach und zers. dieselbe durch Eintra H_2SO_4. Nachdem die erste Rk. vorüber ist, kocht man erkalten. Es scheidet sich das Carbinol als schwach gelb mählich kristallinisch erstarrende Masse aus. Glänzende, wohl Prismen. Ausbeute 9,8 g. Smp. 106°. Unl. in H_2O un ll. in heißem A., kaltem Bzl. und Ä. Durch Red. des Carb essiglsg. durch Zn bei Ggw. von 25%iger HCl wird das phenylmethan (II) gebildet. Smp. aus A. 145°. Farblose, ähnliche Kristallblättchen, ll. in A. in der Siedehitze. Die Lsg blau. Der Körper ist in seinen Eigenschaften identisch Hemilian[2]) durch Dest. von *Triphenylchlormethan* hergest



Das *Biphenylenphenyl-4'-aminophenylmethan* (III) bildet si hitzen des Biphenylenphenylcarbinols mit $C_6H_5.NH_2.HCl$ in Das *HCl-Salz* des Biphenylenphenyl-4'-aminophenylmethans Zers. bei 220 bis 230°. Durch Na_2CO_3-Lsg. wird aus de die Base abgeschieden. Das Biphenylenphenyl-4'-aminop bildet farblose Kristalle, Smp. 179°, unl. in H_2O, wl. in kaltem Bzl., ll. in heißem Bzl. und Eisessig. Das Acety *phenylenphenyl-4'-acetaminophenylmethan* entsteht aus de Kochen mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Natriumaceta Kristalle aus Bzl., schm. teilweise bei 125°, erstarrt wied um scharf bei 210° völlig zu schm. Der erste Smp. rührt eisessig her. Das Acetylprod., mit Na_2CO_3-Lsg. behandelt, bei 213,5°, ll. in Eisessig und A., wl. in Bzl. und Ligroin.

[1]) Ber. 36, 404; JB. f. 1903, S. 1146. — [2]) Ber. 7, 1208.

4'-azodimethylanilin, $C_{33}H_{27}N_3$. Die Base des Kohlen-
d mit Nitrit oder Amylnitrit in Eisessig-konz. H_2SO_4-
und die Diazoniumverb. mit Ä. als gelbe, kristallinische
. Diese gibt, in Eisessig gelöst, mit Dimethylanilin den
ff. Smp. 192°, ll. in Bzl., wl. in A. *Biphenylenphenyl-
ophenylmethan*, $C_{27}H_{23}N$, entsteht aus dem Biphenylen-
urch Erhitzen mit Dimethylanilin, Eisessig und rauchender
sessig, 1 Tl. rauchende HCl). Nach 4 stündigem Sieden
ler scheidet sich beim Verd. der Fl. mit etwa dem
d. HCl das salzsaure Salz des *Biphenylendimethylamino-*
in kleinen Kristallen aus. Das Salz wird durch Kochen
zers. und die Base nach dem Trocknen aus Bzl.-Ligroin
Schwach gefärbte, sternförmig gruppierte Prismen,
in sd. A., ll. in heißem Eisessig. *Biphenylen-4'-methyl-
enylmethan*, $C_{17}H_{23}N$, bildet sich in guter Ausbeute aus
lcarbinol und Monomethyl-o-toluidin beim Sieden mit
uchender HCl (10:1). Das *HCl-Salz* schm. unscharf
° und zers. sich bei 160°. Unl. in H_2O, l. in A. und
Siedehitze. Die *Base* wird durch Kochen des HCl-Salzes
. gewonnen und aus Bzl. und wenig Ligroin umkristal-
de farblose Prismen, Smp. 190,5°, wl. in A., ll. in Bzl.
Biphenylenphenyl-4'-oxyphenylmethan, $C_{25}H_{18}O$, bildet
nach der Methode von Baeyer und Villiger[1]) für die
Oxytetraphenylmethans. Biphenylenphenylcarbinol wird
st und in diese Lsg. unter Kühlung 15 g konz. H_2SO_4
sen. Nach 3 Tagen verd. man mit H_2O und scheidet
s Biphenylenoxydiphenylmethan ab. Smp. des Rohprod.
m Umkristallisieren aus Bzl.-Ligroin farblose Kristalle,
in H_2O und verd. NaOH, swl. in Ligroin, l. in A., Bzl.
Bsch.

der. Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan[2]). —
n Mitteilung über *Triphenylmethyl* weist Gomberg[3])
riphenylmethyl die doppelte Formel zukommt, und daß
ch der Molekulargröße die gleiche Zus. hat wie *Hexa-*
nn gelangt Gomberg beim Vergleich der Eigenschaften
methyls mit denen anderer Verbb. zu dem Resultat, daß
ogon der Bindungsverhältnisse nicht vorzuliegen scheint.
zu, daß die Beziehungen zwischen Bistriphenylmethyl
äthan fast die gleichen seien wie zwischen den ge-
weißen Hydrohaloiden der ungesättigten Ketone. Die
r verschiedenen Hydrohaloide[4]) A und B entspricht der
nwasserstoffe, und die Figuren, welche die Verschieden-
n Arten von Halogenwasserstoffadditionsprodd. zeigen,
auch die wesentlichen Eigenschaften des Bistriphenyl-
Hexaphenyläthans (B); vor allem ist das Verhalten des
yls als Elektrizitätsleiter daraus ersichtlich. In der
den Kohlenwasserstoffe liegt demnach ein neues Beispiel

018. — [2]) Ber. 37, 2397. — [3]) Daselbst, S. 2047; siehe diesen
) Ber. 36, 1479; vgl. JB. f. 1903, S. 1437.

für *Additionsisomerie*[1]) vor — A: $[(C_6H_5)_3C][C(C_6H_5)_3]$; E
. $C(C_6H_5)_3$ —, welches sich von den bekannten nur dadurch un
daß die Addenden, die beiden Triphenylmethylmoll., gleich si
Addition zwischen C und C erfolgt ist.

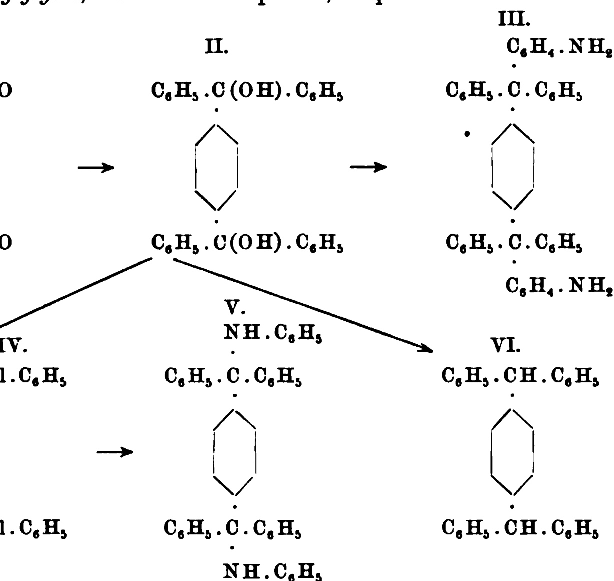
A. E. Tschitschibabin. Über das sogenannte Hexap
von Ullmann und Borsum; ein Beitrag zur Frage nach
wertigkeit des Kohlenstoffs[2]). — Vf. bezeichnet die Ansicht G
daß in dem bei Einw. von Metallen auf Triphenylhalogenm
stehenden reaktionsfähigen Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3\overset{III}{C}$, ein I
dreiwertigen C vorliege, als eine „kühne Hypothese" und füh
aus, daß das Triphenylmethyl Gombergs[3]) in Wirklichkeit
phenyläthan, $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$, ist. Bei dieser Annahme
freilich zugeben, daß die außerordentliche Reaktionsfähigke
stanz von besonderen Struktureigentümlichkeiten herrührt.
zugunsten dieser Annahme Gründe an, die in Analogien mit
Tatsachen liegen. Das Hexaphenyläthan von Ullmann und
hält Vf. für ein *Benzhydryltetraphenylmethan*, welches nach
Gleichung entsteht: $(C_6H_5)_3C.OH + C_6H_5.CH(C_6H_5)_2 =$
. $C_6H_4.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. — *Experimentelles.* Der Kohlen
von Ullmann und Borsum (l. c.) bildet Kristalle aus Ei
Essigester, auch aus Bzl. und Amylacetat, Smp. 227°. *Diph*
methyltetraphenylmethan, $(C_6H_5)_3C.C_6H_4.CBr(C_6H_5)_2$, ent
Eintropfen von Br in eine dem Sonnenlicht ausgesetzte
Kohlenwasserstoffs in CS_2. Schwach gelblichrotes, kristallinis
aus Bzl. + Ligroin, Smp. 240 bis 242°. Spaltet beim Au
schneller beim Erhitzen mit W., A. oder Eisessig HBr ab.
wandlung in das *Carbinol*, $(C_6H_5)_3C.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$, vo
am besten beim Behandeln mit wäss. Pyridin. Kugelige Agg
Bzl. + Ligroin, Smp. 220 bis 220,5°.

F. Ullmann und C. Schlaepfer. Über Derivate
phenyl-p-xylols[5]). — Vff. haben die Beobachtung gemacht, d
Terephtalsäuremethylester (I) und Phenylmagnesiumbromid e
Tetraphenyl-p-xylylenglycol (II) sich leicht mit aromatisch
kondensiert unter Bildung von Derivaten des Hexaphenyl-p-x
Anwendung von Anilin entsteht z. B. das Diaminohexaphen
(III). Führt man das Tetraphenyl-p-xylylenglycol durch Beh
gasförmiger HCl zuerst in Tetraphenyl-p-xylylenchlorid (I
reagiert diese Verb. mit Anilin unter Bildung von Tetraphen
anilin (V). Durch Red. des Glycols bildet sich das Tetra
xylol (VI). Das Tetraphenyl-p-xylylenglycol verhält sich a
vorstehenden Rkk. dem Triphenylcarbinol[6]), sowie dem H
phenylcarbinol[7]) analog. — *Experimentelles.* Zur Darst. des
säuredimethylesters erhitzt man 50 g Terephtalsäure, 250
alkohol und 50 g konz. H_2SO_4 unter Rückfluß zum Sieden. *T*
p-xylylenglycol (II) wird erhalten aus 10 g Terephtalsäuredim

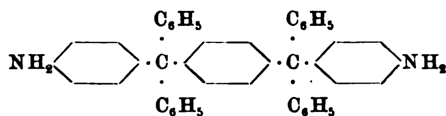
---

[1]) Ber. **36**, 3528; **37**, 1644; JB. f. 1903, S. 1438. — [2]) Ber. **37**,
— [3]) Ber. **33**, 3150. — [4]) Ber. **35**, 2877. — [5]) Ber. **37**, 200
[6]) Vgl. Ber. **36**, 404; JB. f. 1903, S. 1146. — [7]) Ber. **37**, 73; dieser J

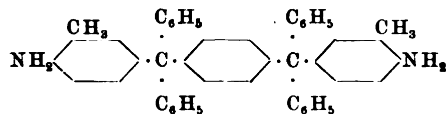
nzol, 5,4 g Mg und 150 g Ä. Es bildet sich nebenbei *ylglycol*, weißes Kristallpulver, Smp. 169°.



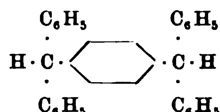
p-xylylenchlorid (IV) entsteht in guter Ausbeute, wenn enylxylylenglycol in Bzl. löst und in die sd. Fl. trockene . Weiße Kristallnadeln, Smp. 247°. *Tetraphenyl-p-xylyl-* rd aus vorstehendem Chlorid erhalten, indem man dieses Anilin zufügt und erhitzt. Kleine weiße Kristallblättchen, Mit dieser Verb. isomer ist das *4′, 4′-Diaminohexaphenyl-*



in Form seines HCl-Salzes bildet, wenn man Tetraphenyl-col in der 10fachen Menge Eisessig löst und mit der dop-as Glycol bezogenen) Menge Anilin unter Rückfluß kocht. : des Diaminohexaphenyl-p-xylols ist unl. in H_2O, Ä. und n l. in sd. A.; Smp. 355°. Durch Kochen der alkoh. Lsg. rd die Base gebildet. Weißes Kristallpulver, Smp. 358°. *iacetaminohexaphenyl-p-xylol* entsteht beim Kochen des alzes des Diaminohexaphenyl-p-xylols mit der 10fachen säureanhydrid unter Zusatz von 1 Tl. Natriumacetat. Kri-lol, Smp. 231°. *4′, 4′-Diamino-3′, 3′-ditolyltetraphenyl-p-*

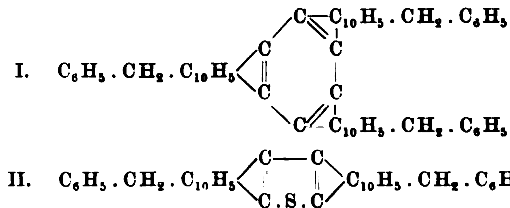


bildet sich beim Erhitzen von Tetraphenyl-p-xylylenglycol m
chlorhydrat in Eisessiglsg., aber in ziemlich schlechter Au
Chlorhydrat des Diamidotolyltetraphenyl-p-xylols schm. be
aus der alkoh. Lsg. des HCl-Salzes durch NH_3 abgesc
kristallisiert aus Xylol, Smp. 277°. *4′, 4′-Dimethylamino*
tetraphenyl-p-xylol entsteht, wenn man Tetraphenyl-p-xyly
Monomethylanilin in der fünffachen Menge Eisessig un
(10:4) erhitzt. Weißes Pulver, Smp. 287°. *Tetraphenyl*



wird durch Red. des Tetraphenyl-p-xylylenglycols mittels
essig gebildet. Kleine glänzende, farblose Nadeln, Smp.
Dioxyhexaphenyl-p-xylol aus Tetraphenyl-p-xylylenglycol
Essigschwefelsäure. Farblose kleine Prismen, Smp. 304°.

K. Dziewonski. Synthese eines neuen gelb gefärb
schen Kohlenwasserstoffs: Tribenzyldekacyklen (Tribenzy
benzol), und eines rot gefärbten Thiophenderivates: Dibenzy
thiophen [1]). — Bei Einw. von S geht das *β_2-Benzylac*
analoger Weise wie das Acenaphten [3]) einesteils in eine
Körper, das hochmol. *Tribenzyldekacyklen*, $C_{57}H_{36}$, anderer
roten S-haltigen Körper, das *Dibenzyldinaphtylenthiophen*,
nach der Gleichung: $5\,C_{19}H_{16} + 11\,S = C_{38}H_{24}S + C_{57}H$
— *Experimentelles*: In Gemeinschaft mit E. Dotta. 50 g
naphten und 13 g S werden zunächst auf 210°, dann auf
Stillstand der H_2S-Entbindung erhitzt. Das überschüssi
naphten wird durch heißen A. extrahiert und der Rücks
kristallisiert. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich aus,
Thiophen gelöst bleibt. *Tribenzyldekacyklen*, $C_{57}H_{36}$ (I), he
aus Bzl. oder Anilin, Smp. 270°, l. in Bzl. und Toluol,
Naphtalin und Anilin, fast unl. in A., Ä. und Eisessig. D
fluorescieren stark grün. *Dibenzyldinaphtylenthiophen*,
hellrote Nadeln aus Bzl., Smp. 207 bis 210°; sll. in sd.
Xylol, ll. in Chlf., Anilin und Nitrobenzol, swl. in A., Ä.
Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eisessig *β_2-B*
säureanhydrid, $C_{19}H_{10}O_4$. Weiße Prismen, Smp. 196°:



[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 925—932; Krakauer Akad. Anz. 19
— [2]) Vgl. diesen JB., S. 1300. — [3]) Ber. 36, 962; JB. f. 190

rek. Zur Kenntnis der schweren Teeröle[1]). — Vf. be-
rschiedenen Verwendungszwecke der schweren Teeröle und
rehend die *Holzimprägnierung*, für die unter dem Namen
oft sehr verschiedene Teeröle im Handel sich befinden.
Bsch.

r. Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers[2]). — Vf.
er Isolierung der Pyridinbasen aus dem Braunkohlenteer
um überhaupt die Anwesenheit der einzelnen Homologen
vor allem aber um zu untersuchen, ob sich Pyridinbasen
den, die eine größere Seitenkette als das einfache $-CH_3$
osenthal[3]) hat nämlich nachgewiesen, daß sich im
Fettsäuren mit verzweigten Seitenketten nicht vorfinden,
n Interesse, zu untersuchen, ob sich ähnliche Verhältnisse
nderivaten wiederholen würden. Vf. hat aus dem Braun-
von 100 bis 280° sd. Basengemisch abgeschieden und
ierte Dest. in Anteile zerlegt, die von 5 zu 5° überdest.
n 141 bis 146° wurden *αα'-Dimethylpyridin*, *α*-, *β*- und
hgewiesen, in der Fraktion 150 bis 155° *αγ-Lutidin*,
nd *αα-Lutidin*, in der Fraktion 170 bis 175° *αγα'*-
idinderivate mit größeren Seitenketten als CH_3 aufzu-
ht möglich, was mit den beim Steinkohlenteer gemachten
reinstimmt. *Bsch.*

r. Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers[4]). — Im
die vorstehend referierte Arbeit, in der Vf. unter den
tandteilen des Braunkohlenteers die 3 Picoline und von
das *αα'*-, *αβ'*- und *αγ-Dimethylpyridin* nachgewiesen
durch neue Versuche nicht gelungen, das von Ahrens
) im Steinkohlenteer nachgewiesene *ββ'-Dimethylpyridin*
unbekannte *αβ-Dimethylpyridin* aus dem Braunkohlen-
en. Dagegen konnte er das *βγ-Dimethylpyridin* nach-
162 bis 164°. Das *Sublimatdoppelsalz* desselben bildet
Smp. 146 bis 148°. Wahrscheinlich ist die Anwesenheit
tramethylpyridin im Braunkohlenteer. Dies ist das einzige
erheit charakterisierte *Parvolin* des Steinkohlenteers. *Bsch.*

ber Pyridinbasen im Braunkohlenteer[6]). — Vf. führt aus,
rkommen von Pyridinbasen im Braunkohlenteer bereits
festgestellt und die technische Gewinnung derselben ein-
Die in den amtlichen Vorschriften verlangte Wasserlöslich-
eschriebenen Siedezahlen engen die im Braunkohlenteer
nnehin sehr geringe Menge geeigneter Basen so sehr ein,
ation bald aufgegeben werden mußte, besonders nachdem
rauch höher siedender Anteile zum Zwecke der Anthracen-
gehört hatte. *Bsch.*

r. Pyridinbasen im Braunkohlenteer[7]). — Vf. macht in
vorstehend wiedergegebene Bemerkung von Krey darauf

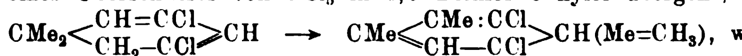
Chemikerzeit. 7, 365—370; Ref. Chem. Centr. 75, II, 924. —
ew. Chem. 17, 523—525. — [3]) Daselbst 16, 221; JB. f. 1903,
Zeitschr. angew. Chem. 17, 1670—1671. — [5]) Ber. 37, 2062;
, S. 1704. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 624; vgl. vor-
rat. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1148.

aufmerksam, daß E. Engler schon im Wintersemester 1884/8 seinem Kolleg über technische Chemie *Picolin* und *Lutidin* als Schwelwasser vorkommend erwähnt habe. Rosenthal bemerkt Anschluß an diese Notiz, daß C. Engler sich vermutlich auf Arbeit von Grotowsky[1]) gestützt habe. Grotowsky hat seine gaben zum Teil dem Lehrbuch der Chem. Technologie von F. Kn entnommen. Hier sei einfach vom Vorkommen der Pyridinbasen Schwelwasser die Rede, aber die Herkunft des letzteren sei nicht gegeben. *Bsc*

C. Roth, Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung wa abstoßender und isolierender Schutzmittel. [D. R.-P. Nr. 152758][2] Wasserabstoßende, isolierende Schutzmittel können erhalten wer indem man fettsaure Tonerde, gegebenenfalls in Ggw. von S, in S kohlenteer als solchem oder in beliebigen Fraktionen desselben sammen mit Steinkohlenpech, Braunkohlenpech oder natürlichem As löst oder fettsaure Tonerde mit diesen Substanzen zusammenschn *Bsc*

Halogenderivate.

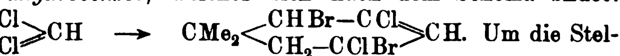
Arthur William Crossley. Aromatische Verbindungen, we aus der hydroaromatischen Reihe erhalten werden. I. Teil. Die wirkung von Brom auf 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-Δ-2,4-dihydrobenz — Es sind in der Literatur viele Fälle des Übergangs hydroaromatis Verbb. in aromatische unter dem Einfluß von Reagenzien wie Br HNO_3 beschrieben worden. In neuerer Zeit sind Fälle bekannt worden[4]), bei welchen dieser Übergang von einer Wanderung der A gruppen begleitet ist. Vor kurzem ist auch nachgewiesen word daß das 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-Δ-2,4-dihydrobenzol bei der E eines Überschusses von PCl_5 in 3,5-Dichlor-o-xylol übergeht,



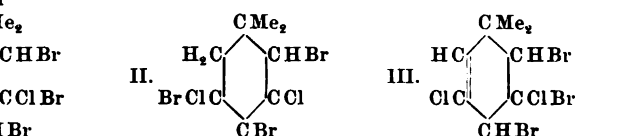
also die CH_3-Gruppe aus einer *gem.*-Dimethylgruppe wandert. Da das 3,5-Dichlor-o-xylol brauchte, versuchte er es durch Einw. vo auf 3,5-Dichlor-1,1-dimethyl-Δ-2,4-dihydrobenzol[6]) zu erhalten, da analog bei der Einw. von Br auf Dichlordihydrobenzol hauptsächlich, nicht ausschließlich, m-Dichlorbenzol bildet. Von diesem Gesichtsp aus erwies sich die Rk. nicht als den Erwartungen entsprechend, sich nur wenig 3,5-Dichlor-o-xylol bildet, sie bietet aber einige de teressantesten und einfachsten Beispiele der Verwandlung eines hy aromatischen in einen aromatischen Körper, namentlich, weil das gangsprod., das Dimethyldihydroresorcin, sich leicht aus aliphatis Substanzen, Äthylmalonsäureester und Mesityloxyd, erhalten Hauptsächlich bilden sich bei der Einw. von Br auf Dichlordime dihydrobenzol die beiden theoretisch möglichen Dichlorbrom-o-xy welche die beiden Cl-Atome in der Stellung 3,5 enthalten. Die A

[1]) Zeitschr. Berg. Hütt. Sal. 24, 6. — [2]) Patentbl. 25, 1133. — [3]) C Soc. J. 85, 264—286. — [4]) Baeyer u. Villiger, Ber. 31, 2068; JB. f. S. 2082. — [5]) Chem. Soc. J. 81, 1536. — [6]) Daselbst, S. 827.

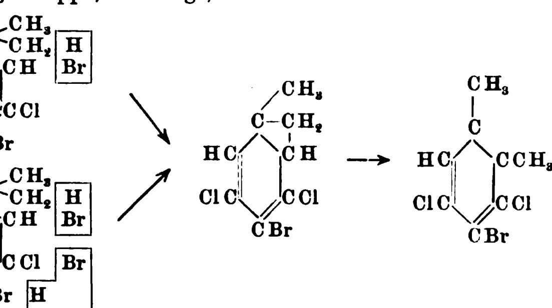
t immer in die o-Stellung. — Der Verlauf der Rk. hängt
chsbedingungen, wie z. B. der Menge des angewandten
elt man das in Chlf. gelöste Dichlordimethyldihydrobenzol
e, als dieses verbraucht wird, so wird eine Menge auf-
ungefähr 2 Moll. entspricht, und es entsteht hauptsäch-
se Fl., die nach der Dest. oder Stehenlassen im Vakuum
3, 5-Dichlor-4-brom-o-xylol gibt. In einer geringeren
n schöne Kristalle von *Dichlortribromdimethyltetrahydro-*
Br_3. Das erste Prod. der Einw. von Br auf das Di-
hydrobenzol ist, analog dem Vorgang bei der Einw. auf
ayl-Δ-2, 4-dihydrobenzol, wahrscheinlich das *Dichlordi-*
rahydrobenzol, welches sich nach dem Schema bildet:



Um die Stel-
n Br-Atoms im Dichlortribromdimethyltetrahydrobenzol
uß man beachten, daß diese Verb. beim Erhitzen 2 Moll.
und das Dichlorbrom-o-xylol, $CMe\lessgtr\genfrac{}{}{0pt}{}{CMe{=}CCl}{CH{-}CCl}\gtrless CBr$,
tion durch die Synthese festgestellt ist, liefert. Es ist
nen, daß das 3. Br-Atom an dem C-Atom sitzt, das sich
beiden Cl-Atomen befindet, und entweder durch Substi-
ahrscheinlicher, durch Addition an die Doppelbindung
nden hat. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst (I), das
paltet.

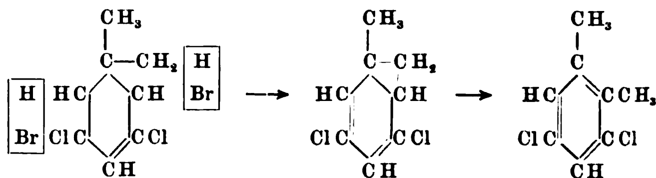


mehrfache Weise geschehen, es brauchen aber nur die
nd (III) betrachtet zu werden, bei denen auch die Wan-
$_3$-Gruppe, wie folgt, veranschaulicht werden kann:



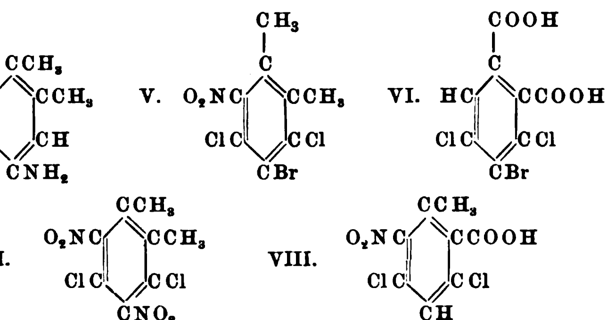
der Oxydation von Dichlortribromdimethyltetrahydro-
O_4 Dimethylmalonsäure erhalten. Da bei der Oxydation
atischen Verbb. das halogenhaltige C-Atom entweder
zu COOH oxydiert wird, so spricht dieses Resultat
für Formel II, da I as-Dimethylbernsteinsäure hätte
Endgültig kann die Formel II aber nicht angenommen

werden, weil gefunden wurde, daß bei der Oxydation des Dichlordib dimethyltetrahydrobenzols in der Kälte in Acetonlsg. sich geringe Me Dimethylbernsteinsäure bilden, ebenso, daß bei der Oxydation de chlordimethyldihydrobenzols, $CMe_2<\begin{matrix}CH=CCl\\CH_2-CCl\end{matrix}>CH$, in der Kälte schließlich Dimethylbernsteinsäure entsteht, während bei 100° ei misch von Dimethylmalon- und Dimethylbernsteinsäure entsteht. läßt sich Dichlortribromdimethyltetrahydrobenzol nicht in der Kält $KMnO_4$ oxydieren. Wenn das aber möglich wäre, so könnte man leicht unter den Prodd. der Oxydation in der Kälte Dimethylbern säure auffinden. Beim Erwärmen von Dichlortribromdimethyltetrah benzol mit der gewöhnlichen konz. HNO_3 bildet sich, etwas unerw das *3,5-Dichlor-4,6-dibrom-o-xylol*, $CH_3C<\begin{matrix}C(CH_3).CCl\\CBr=CCl\end{matrix}>CBr$ synthetisch beim Bromieren von reinem 3,5-Dichlor-o-xylol ent Wahrscheinlich bildet es sich so, daß Dichlordibromdimethyltetrah benzol unter dem Einfluß von Wärme zuerst 2 Moll. HBr verliert dann durch das Br, welches durch Einw. von HNO_3 auf HBr freigem wird, weiter bromiert wird. — Das erste Prod. der Einw. von B Dichlordimethyldihydrobenzol, das vermutlich, wie schon erwähnt chlordibromdimethyltetrahydrobenzol, $CMe_2<\begin{matrix}CHBr-CCl\\CH_2-CClBr\end{matrix}>CH$, is sehr unbeständig. Es entspricht aber wahrscheinlich dieser Zus., es bei der Oxydation as-Dimethylbernsteinsäure gibt, folglich die Gr $CMe_2<\begin{matrix}C-\\CH_2C-\end{matrix}$ enthalten muß. Beim Erhitzen spaltet es HBr ab gibt hauptsächlich 3,5-Dichlor-o-xylol und 3,5-Dichlor-6-brom-o-x $CMe<\begin{matrix}CMe.CCl\\CBr=CCl\end{matrix}>CH$. Die Bildung des ersten Prod. ist verstän nach dem Schema



Die Bildung des 6-Bromderivats ist sehr schwer zu erklären. Daß Körper aber diese Konstitution zukommt, folgt sowohl aus den P der Behandlung mit Br und HNO_3 als auch aus dem Vergleich dem einzig möglichen Isomeren, dem 3,5-Dichlor-4-brom-o-$C(CH_3)<\begin{matrix}C(CH_3)-CCl\\CH=CCl\end{matrix}>CBr$, welches aus dem 4-o-Xylidin (IV), durch A lieren, Chlorieren, Diazotieren usw. dargestellt wurde. Beim wei Bromieren geben beide Isomeren dasselbe Dichlordibrom-o-xylol, u scheiden sich aber in ihrem Verhalten gegenüber HNO_3. Das 4-B derivat gibt mit rauchender HNO_3 das *3,5-Dichlor-4-brom-6-* *o-xylol* (V), mit verd. HNO_3 unter Druck *3,5-Dichlor-4-bro* *phtalsäure* (VI), während das 6-Bromderivat dabei Br verliert und

…dingungen *3,5-Dichlor-4,6-dinitro-o-xylol* (VII) beziehungs-…ichlor-6-nitrotoluylsäure* (VIII) liefert.



…I. O_2NC, CCH_3, CCH_3, ClC, CCl, CNO_2 — VIII. CCH_3, O_2NC, $CCOOH$, ClC, CCl, CH

…folgende Verbb. dargestellt: Aus Dichlordimethyldihydro-… 2 Moll. Br das *3,5-Dichlor-2,4,5-tribrom-1,1-dimethyl-Δ-…benzol*, $CMe_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr-CClBr}{CH=\!=\!=CCl}>CHBr$, dicke, prismatische …p. 118°, ll. in der Kälte in Chlf., Bzl., in der Wärme …und P.Ä. Beim Erhitzen auf 120 bis 125° spaltet es …Br ab und gibt das *3, 5-Dichlor-4-brom-o-xylol*, …$H_3):CCl$ …CCl $>CBr$, lange, filzartige Nadeln, Smp. 100° (bei 98° …werdend), $Sdp._{30}$ 170 bis 175°, $Sdp._{760}$ 265 bis 270°, ll. in …im Behandeln mit HNO_3, D. 1,42, bei Wasserbadwärme …-Dichlor-4, 6-dibrom-o-xylol. Bei der Oxydation sowohl in …sion als auch in Acetonlsg. mit $KMnO_4$ bildet sich Dimethyl-… — Aus dem Filtrat, welches bei der Darst. des 3, 5-Dichlor-…n-1, 1-dimethyl-Δ-5-tetrahydrobenzols erhalten wird, erhält …Stehenlassen im Vakuum über KOH das schon erwähnte …*4-brom-o-xylol*. Bei der Einw. von Br in Ggw. von Fe-…uf diese Verb. entsteht das *3, 5-Dichlor-4, 6-dibrom-o-xylol*, …$H_3)=CCl$ …CCl $>CBr$, glänzende Nädelchen, Smp. 233 bis 233,5°, …d Chlf., wenig l. sogar in heißem A. — Rauchende HNO_3 …5-Dichlor-4-brom-o-xylol in das *3, 5-Dichlor-4-brom-6-nitro-…* …$<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)=CCl}{C(NO_2)-CCl}>CBr$, über, blaßgelbe, glänzende Nadeln, …is 176,5°, ll. in Chlf., Bzl. usw. — HNO_3, D. 1,15, oxydiert …romxylol zu *3, 5-Dichlor-4-brom-o-phtalsäureanhydrid*,

…$=CCl$ …CCl $>CBr$, büschelförmig gruppierte, stumpfe Nadeln, Smp. …°, ll. in der Kälte in Bzl., Chlf., schwer in A. und P.Ä. …ndes W. geht das Anhydrid in die entsprechende Säure …Nädelchen, Smp. 169 bis 170°, ll. in W. und A. in der Kälte, … Bzl. erst in der Wärme, deren *Ag-Salz*, $C_8HO_4Cl_2BrAg_2$, … käsigen Niederschlag bildet. Aus dem in Bzl. gelösten An-…nilin entsteht das *Anil*, $C_{14}H_6O_2NCl_2Br$, schm. bei 120 bis

125° unter Gasentw., wird wieder fest und schm. bei 18(Aus A. kristallisiert es in seideglänzenden Nadeln, Smp. 200 ll. in Bzl., Chlf., schwer in A., sogar in der Wärme. - Oxydation des Dichlorbromxylols bildet sich noch eine N-ha $C_8H_3O_6NCl_2$, aller Wahrscheinlichkeit nach *3, 5-Dichlor-4-n säure*, büschelförmige, flache Nadeln, Smp. 165° unter Gase W., A., fast unl. in Chlf., Bzl., sogar beim Kochen. Synthe: *Dichlor-4-brom-o-xylols.* — Aus dem 4-o-Xylidin, Smp. 49°, Acetylderivat, Smp. 99°, nach Jacobson[1]) dargestellt. D: in Eisessiglsg. unter Eiskühlung mit trockenem Cl-Gas behan eine Substanz erhalten wurde, die aus A. in glänzenden Schu ungefähr 185°, kristallisierte. Dieses chlorierte Acetylder nicht weiter gereinigt, sondern durch Erhitzen mit konz. hydrolysiert. Es entstand ein Gemisch von zwei Substanzen absoluten A. voneinander getrennt wurden. Die eine, n untersucht, bildet lange, nadelförmige Kristalle, Smp. 170°. ist das *3, 5-Dichlor-4-xylidin*, $CH_3 . C \lessgtr \begin{matrix} C(CH_3) : CCl \\ CH —— CCl \end{matrix} \gtrless C N$ seidenglänzende Nadeln, Smp. 44,5°, sll. in Chlf., Aceton, P. Ersatz der NH_2-Gruppe durch Br nach der üblichen Metho dieren in HBr, D. 1,45, Zusatz von Cu_2Br_2- und $NaNO_2$-I das schon oben beschriebene 3, 5-Dichlor-4-brom-o-xylol erh der Einw. von 1 Mol. Br auf 3, 5-Dichlor-1, 1-dimethyl-Δ-2 benzol in Chloroformlsg. und unter Eiskühlung wurde eine F die in 2 Fraktionen, Sdp. 220 bis 230° und 240 bis trennt wurde. Die erste Fraktion enthält 3,5-Dichlor-o- durch die Prodd. der Einw. von Br, HNO_3 nachgewiesen wu dadurch, daß bei der Oxydation mit verd. HNO_3 unter Dru *toluylsäure*, $C_8H_6O_2Cl_2$, lange, glänzende Nadeln, Smp. 184 l in A., Bzl., neben 3, 5-Dichlor-o-phtalsäure, glänzende Nadeln entstanden war. Die Fraktion 240 bis 250°, welche ganz e das *3, 5-Dichlor-6-brom-o-xylol*, $CH_3C \lessgtr \begin{matrix} C(CH_3)=CCl \\ CBr —— CCl \end{matrix} \gtrless CH$. zende Nadeln, Smp. 42°, unzers. destillierbar, ll. in Bzl., A Einw. von Br bei Ggw. von Fe-Feile gibt es das schon oben b 3, 5 - Dichlor - 4, 6 - Dibrom - o - xylol. Beim Erwärmen mit HNO_3 im Wasserbad gibt es das *3, 5 - Dichlor - 4, 6 - dinit* $CH_3C \lessgtr \begin{matrix} C(CH_3)=CCl \\ C(NO_2) . CCl \end{matrix} \gtrless CNO_2$, blaßgelbe, glänzende Kristalle bis 176°, ll. in der Kälte in Chlf., Ä. Bei der Oxydation d *chlor-6-brom-o-xylols* mit verd. HNO_3, D. 1,15, im Rohr bei 1 während 6 Stdn. entsteht die *3, 5-Dichlor-6-nitrotoluylsäure*, C federförmige Nadeln, Smp. 187 bis 189°, ll. in A., Aceton. bildet sich noch eine Verb., die aber infolge ihrer gerin nicht untersucht werden konnte. — Bei der Oxydation des e der Einw. von 1 Mol. Br auf Dichlordimethyldihydrobenzol leicht zers. und vermutlich *Dichlordibromdimethyltetrahydrobe* wäss. Suspension mit $KMnO_4$ wurde Dimethylmalonsäure n

[1]) Ber. 17, 161; JB. f. 1884, S. 579.

phtalsäure gebildet. Daneben entstehen noch die oben ge-
rbb. Dichlortribromdimethyltetrahydrobenzol, 3,5-Dichlor-
chlor-6-brom-o-xylol, sowie Cl-haltige Nadeln, Smp. 143 bis
untersucht werden konnten. Die Bildung dieser Körper er-
ch HBr-Abspaltung und Bromierung durch das Br, welches
durch $KMnO_4$ freigemacht wird. Bei der Oxydation des
Dichlordibromdimethyltetrahydrobenzols in Acetonlsg. wurde
n Dimethylmalon- und as-Dimethylbernsteinsäure erhalten.
ler letzteren wurde noch durch die Darst. des *Anils*, flache
zende Nadeln, Smp. 186 bis 187°, bewiesen. — Von den
3,5-Dichlor-o-xylols wurden dargestellt die schon erwähn-
Dichlor-4,6-dinitro-o-xylol, 3,5-Dichlor-4,6-dibrom-o-xylol,
brom-o-xylol und Dichlordibromxylol. Bei der Oxydation
n im Rohr mit HNO_3, D. 1,15, bei 230 bis 240° bildet
r-4,6-dibrom-o-phtalsäure, $COOH.C\lessdot{C(COOH)=CCl \atop CBr—CCl}\gtrdot CBr$,
de Täfelchen, welche beim Erhitzen sintern und teilweise
Smp. 240 bis 241° unter Gasentw., ll. in A., Aceton und
in heißem. Durch Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid
r das *Anhydrid*, $C_8O_3Cl_2Br_2$. dicke, prismatische Nadeln,
250°, ll. in Bzl., schwerl., sogar beim Kochen, in W., A.
mit Anilin behandelt, gibt das Anhydrid eine Verb., die,
Bestimmung nicht gut stimmt, wahrscheinlich die *Anil*-
zende, platte Nadeln, Smp. 266 bis 267° unter Zers. *Lw.*
Berend Cohen und James Miller. Der Einfluß der
n Kern auf die Oxydation der Seitenkette. II. Oxydation
rivate des Toluols [1]). — Vff. setzten ihre Untersuchungen
at auf S. 1325) fort, indem sie die Oxydation der isomeren
ibrom-, 2,6-Chlorjod-, Bromjod- und Dijodtoluole durch
udierten. Die drei letzteren Verbb. verlieren bei dieser
ion leicht Jod, was auch, wenn auch im geringeren Grade,
jodderivaten zutrifft. Daher wurde die Untersuchung
ate unterbrochen. Der Vergleich der Chlorbromderivate
enigen Derivate, welche Br in der m-Stellung enthalten,
oxydiert werden. Am geringsten ist der Einfluß des
r 3,4-Verb. Ebenso wurde gefunden, daß die Dibrom-
Fällen weniger als die Dichlorderivate oxydiert werden,
ich das in m-Stellung befindliche Br störend wirkt. Es
sichts dieser Ergebnisse, seltsam, daß bei den Monoderi-
ols das Br gerade die entgegengesetzte Wirkung ausübt,
dort eine Beschleunigung der Oxydation der Seitenkette
s ist daher unverständlich, warum die Ggw. von 2 Br-
l. gerade die umgekehrte Wirkung ausübt wie die Ggw.
en. Man könnte annehmen, daß ungleichartige Atome
er als gleichartige beeinflussen und daß auch dieser Um-
en mit der Stellung der Atome im Kern, den Grad der
immt. Immerhin ist es auf Grund des gegenwärtig vor-
erials unmöglich, in jedem einzelnen Falle den Verlauf

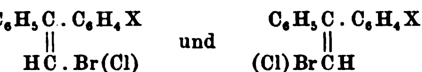
[1]) oc. J. 85, 1622—1630.

der Rk. vorauszusagen. — Die Chlorbromtoluole wurden nach Co
und Raper[1]) dargestellt, die 2, 3-, 2, 4-, 2, 5- und 2, 6-Dibromtol
aus den entsprechenden Nitrotoluidinen, das 3, 4- und 3, 5-Isomere
dem Aceto-p-toluidin durch Bromierung. Die Chlor- und Jodtol
sowie p-Bromtoluole wurden aus den entsprechenden Toluidinen erha
Die Darst. von o- und m-Bromtoluolen gelingt am besten aus den B
m- und Brom-p-acettoluidinen durch Entfernung der Amidogru
2-Chlor-6-jodtoluol, C_7H_6JCl, farblose Fl., Sdp.$_{25}$ 132 bis 133°, D.$^{20}_{20}$ 1
2-Brom-6-jodtoluol, C_7H_6JBr, farblose Fl., Sdp.$_{15}$ 135 bis 140°, D.$^{20}_{20}$ 2
Benzoylderivat, Smp. 176 bis 177°; *Acetylderivat*, Smp. 154 bis
2,6-Dijodtoluol, $C_7H_6J_2$, farblose Nadeln (aus A.), Smp. 40 bis
Das entsprechende *Nitrojodtoluol*, gelbe Nadeln, Smp. 34 bis 36°.
2-Jod-6-aminotoluol ist eine Fl.; deren HCl-Salz kristallisiert in se
glänzenden Plättchen. *L*

John Cannel Cain. Halogenderivate des Diphenyls und Dihydroxydiphenyls[2]). — Bei der Untersuchung der Einw. von H_2(das Diazoniumsalz, welches aus dem 3, 3'-Dichlorbenzidin erhalten wi wurde nur eine sehr geringe Quantität von 3,3'-Dichlor-4,4'-dihydr diphenyl erhalten, da das Hauptprod. chinoider Natur war. Es ers daher von Interesse, die Rk. des Ersatzes dieser Diazogruppe d H, Cl usw. zu studieren. Ebenso wurde die Chlorierung des 4,4 hydroxydiphenyls untersucht, wobei beim Behandeln der Substan Eisessiglsg. mit der berechneten Menge Cl die Mono-, Di-, Tri- Tetrachlorderivate erhalten wurden, von denen das letztere schon Magotti[4]) beschrieben wurde. Es sind folgende Verbb. darge worden: *3,3'-Dichlordiphenyl*, $C_{12}H_8Cl_2$, wurde erhalten, indem 3,3 chlorbenzidin in A. gelöst, mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 un dann mit $NaNO_2$ versetzt und gekocht und darauf das Prod. de mit Dampf übergetrieben wurde. Weiße Nadeln, ll. in A., Ä., Smp. Sdp. 298°. Ebenfalls aus 3, 3'-Dichlorbenzidin wurde das *3, 4, 3 Tetrachlordiphenyl*, $C_{12}H_6Cl_4$, hergestellt, feine, weiße Nadeln, ll. in A Smp. 172°, Sdp.$_{50}$ 230°. Analog wurde das *3,3'-Dichlor-4,4'-dibromd nyl*, $C_{12}H_6Cl_2Br_2$, gewonnen, weiße Nadeln, l. in den gewöhnliche ganischen Solventien, Smp. 176 bis 177°. *3, 3-Dichlor-4, 4'-dijoddipl* $C_{12}H_6Cl_2J_2$, blaßgelbe Nadeln, ll. in den gewöhnlichen organischen ventien, Smp. 162°, Sdp.$_{10}$ 275°. Das Dibrom- und Dijoddichlordip wurden mit Na und Cu erhitzt, in der Hoffnung, die Fittigsche Syn bei ihnen durchzuführen. Das gelang aber nicht. *Nitril der 3,3 chlordiphenyl-4,4'-dicarbonsäure (3,3'-Dichlor-4,4'-dicyandiphenyl)*, w flockige Nadeln, Smp. 152 bis 153°. *3, 3'-Dichlordiphenyl-4, 4'-dica säure*, $C_{44}H_8O_4Cl_2$, kleine Nadeln, kaum l. in W., leichter in A. od Smp. 287 bis 288°. *3-Chlor-4, 4'-dihydroxydiphenyl*, $C_{13}H_9O_2Cl$, Nadeln, l. in A., Ä. Smp. 215°. *3, 3'-Dichlor-4, 4'-dihydroxydip* $C_{12}H_8O_2Cl_2$, feine, weiße Nadeln, Smp. 124°. *3, 3', 5 (?)-Trichlor- dihydroxydiphenyl*, $C_{12}H_7O_2Cl_3$, weiße Nadeln, l. in A., Ä., Smp. Das Tetrachlorderivat entspricht in allen Eigenschaften der von gotti beschriebenen Substanz. *L*

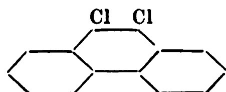
[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1262. — [2]) Daselbst, S. 7—11. — [3]) Daselbs 688; JB. f. 1903, S. 1230. — [4]) Ber. **13**, 228; JB. f. 1880, S. 685.

r und M. Simon. Über geometrische Isomerie bei iphenyläthylens[1]). — Vff. untersuchten die stereoisonide usw. der Derivate des Diphenyläthylens von den



öher schmelzenden Modifikationen, welche auch die n sind, als α-Verbb., die niedriger schmelzenden als chneten. Die Umwandlung von α in β gelang bei ngsversuchen, wie Erhitzen auf 150°, Bestrahlung mit trischem Licht usw., ausschließlich nur durch Sonnenanger Belichtung. Es wurden dargestellt: *α-o-Anisylthylen*, $C_{15}H_{13}OBr$, Smp. 78,5°, und die *β-Verb.*, Smp. *henyldichloräthylen*, $(CH_3O . C_6H_4) . (C_6H_5)C . Cl . CH_2Cl$, aus ihm *o-Anisylphenylmonochloräthylen*, $C_{15}H_{13}OCl$, 1,5°, β-Verb., Smp. 50,5°. *p-Anisylphenylmonobrom-*, Smp. 75°. *α-Verb.*, Smp. 82,5°, *β-Verb.* fällt zunächst nur schwer fest zu bekommen, Smp. 52°. Von den iso*henylmonochloräthylenen*, $C_{15}H_{13}OCl$, wurde nur für die 59 bis 60° festgestellt, die β-Verb. zeigte einen Sdp.$_{22}$ nnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden; daher t sicher, ob das Öl ganz einheitlich ist. *α-Naphtyl-* $_8H_{14}$, Sdp.$_9$ 195 bis 196°, Smp. 59,5 bis 60°. Von den omderivaten desselben, $C_{18}H_{13}Br$, zeigte die *α-Verb.* lie *β-Verb.* 54°. Sie sind aber noch nicht abschließend *p-Bromdiphenyläthylen*, $C_{14}H_{11}Br$, Sdp.$_{19}$ 199 bis 201°. desselben, $C_{14}H_{10}Br_2$, Sdp.$_{18}$ 221 bis 223°, erstarrt beim n wurden die *α-Verb.*, Smp. 107°, und die *β-Verb.*, Smp.
Lw.

midt und Gustav Ladner. Über das 9,10-Dichlor-, nphenanthren und eine neue Bildungsweise des o-Diudien in der Phenanthrenreihe. XVI. Mitteilung[2]). — die Einw. von $ZnCl_2-NH_3$ auf das 9,10-Bromnitro- 320° im geschlossenen Rohr in der Absicht, Br gegen e auszutauschen, erhielten aber statt des erwarteten , *10-Dichlorphenanthren*,

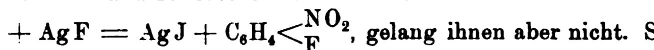


31°. Daneben wurde noch eine Verb., Smp. 130°, in erhalten, die aber noch nicht untersucht wurde. Dase auch beim Erhitzen des 9,10-Bromnitrophenanthrens lten. Die Stellung der Cl-Atome wurde dadurch beerhaltene Dichlorphenanthren bei der Oxydation mit phenanthrenchinon liefert, sondern zum Teil vollständig während der Rest unverändert bleibt. Ebenso setzt sich

163—4168. — [2]) Daselbst, S. 4402—4405.

das Bromnitrophenanthren mit NH_4Br um und es entste
Dibromphenanthren, $C_{14}H_8Br_2$, Smp. 181 bis 182°. Analog
nitrobenzol, Smp. 34°, mit NH_4Cl das *o-Dichlorbenzol*, Sd
180°. Es scheint also in der Umsetzung von o-Bromnit
NH_4Cl bei 320° im geschlossenen Rohr eine neue, allge
Methode zur Gewinnung von o-Dichlorsubstitutionsprodd.
Verbb. vorzuliegen.

A. F. Hollemann. Untersuchungen über aromatisc
bindungen. I. Mitteilung. J. W. Beekman. Über das
und einige seiner Derivate[1]). — Vff. stellten zuerst das
nach dem Verfahren von Wallach und Heusler[2]) aus
diazopiperidid dar nach der Rk. $C_6H_5N_2.N.C_5H_{10} + 2H$
$+ N_2 + C_5H_{10}NH.HF$, wobei sie, nicht wie diese Forsc
50 Proz. Ausbeute, sondern nur 30 Proz. erhielten. Da
des teuren Preises des Piperidins diese Base stets wiedergewo
mußte, was viel Zeit und Mühe kostete, und Nitroderivat
sich nicht nach diesem Verfahren haben darstellen lassen
die Vff. andere Methoden. Die Rk. zu verwirklichen:



$+ AgF = AgJ + C_6H_4<^{NO_2}_{F}$, gelang ihnen aber nicht. S
aber ihr Ziel, als sie zu einem Überschuß (500 g) von 5
welche in einem besonders konstruierten Apparat erwärmt
diazotierte Lsg. von 1 Mol. Anilin (93 g) in 100 ccm konz.
1 l W. allmählich hinzusetzten. Es wurde eine Ausbeute
an *Fluorbenzol* erzielt. Phenol, welches sich hierbei bildet
Waschen mit K_2CO_3 entfernt. Farblose Fl., Sdp. 85°, S
$D._4^{20} = 1{,}0236$. — Aus p-Nitranilin wurde auf dieselbe W
nitrobenzol, $C_6H_4FNO_2$, Smp. 26,5°, Sdp. 205°, $D._{84,48^0} =$
gestellt. Im flüssigen Zustande schwach gelblich gefärbte
farblose Kriställchen oder gelbliche große Kristalle. Ausbe
— Das *m-Fluornitrobenzol*, $C_6H_4FNO_2$, wurde analog i
beute von 30 Proz. erhalten. Smp. 1,69°, Sdp. 205°, $D._{84,48}$
Das o-Fluornitrobenzol auf diese Weise zu erhalten, gelan
wurde daher ein Umweg versucht. p-Fluornitrobenzol w
und HCl zu *p-Fluoranilin*, $C_6H_4F.NH_2$, sirupöse, wa
Sdp. 187°, red. Dieses wurde nach dem Verfahren von
Stiebel[3]) nitriert, indem es in der zehnfachen Menge
gelöst, in einem Kältegemisch abgekühlt und dann HNO_3, D.
weise hinzugesetzt wurde. Auf diese Weise wurde ein *Fl*
$(F:NO_2:NH_2 = 1:2:4)$, orangegelbe, nadelförmige Kristal
erhalten, aus dem die Vff. durch Diazotierung die NH_2-Gru
nieren hofften. Das gelang aber weder bei der Anwendu
noch von Äthylnitrit, denn die Substanz verharzte. Ebenso
das o-Fluornitrobenzol in den Prodd. der Nitrierung von
erhalten werden. Wohl aber gelang es den Vff., nach ihre
das *o-Fluortoluol*, Smp. 115°, in einer Ausbeute von 55

---

[1]) Rec. trav. chim Pays-Bas 23, 225—256; Doktordiss. Gro
— [2]) Ann. Chem. 235, 255; JB. f. 1886, S. 1596. — [3]) Ber. 20,
1887, S. 888.

ieferten andere Toluidine eine Ausbeute von 60 Proz., lsäure war aber die Ausbeute an α-Fluorbenzoësäure re. Vff. meinen, daß man in einigen Fällen die Methode r durch die ihrige ersetzen kann. — Wallach und pten [1]), daß sich das F aus dem C_6H_5F sehr leicht Bildung von Diphenyl und NaF herausnehmen läßt. im Gegenteil, daß unter den von diesen Forschern ingungen das Na kaum angegriffen wird, und daß das übrigen Halogene im Benzolkern gebunden ist. Das nden, als die Vff. die von Löwenherz [2]) bei der Unterw. von Na auf eine alkoh. Lsg. eines Halogenderivats B. Chlorbenzol, gefundene Formel: k (Nutzeffekt)

beim Fluorbenzol anwenden wollten. Es fand sich, daß

durch Na nicht zersetzt wurde. Dagegen wird das F ig, wenn eine Nitrogruppe in den Kern tritt. So gibt l mit Na-Methylat das p-Nitranisol, Smp. 54°, m-Nitro- m-Nitranisol, Smp. 38°, nach der Rk. $C_6H_4<^{F}_{NO_2}$ $NaF + C_6H_4(OCH_3).NO_2$. Analog reagiert mit Na- *uordinitrobenzol* (1, 2, 4), hellgelbe Kristalle, Smp. 24,3°, d, wenn 10 g Fluornitrobenzol in ein Gemisch von SO_4, 20 ccm HNO_3, D. = 1,48, und 10 ccm HNO_3, ngetragen und einige Stunden auf dem Wasser- rden. Das *Anisol*, $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\ [1]\\ NO_2\ [2]\\ NO_2\ [4]\end{cases}$, Smp. 88°. Aus der von Luflos [3]) beobachteten Umsetzung von *Chlor-* $NO_2:NO_2 = 1:2:4$) mit Na-Äthylat folgt, daß die der Rk. beim F-Derivat ungefähr über 600mal so groß at ist. *Lw.*

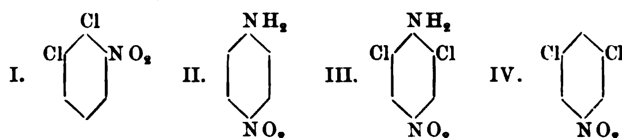
mann. Untersuchungen über aromatische Fluorver- Mitteilung. Über die Nitrierung des Fluorbenzols [4]) — ie Prodd. der Nitrierung von *Fluorbenzol*, um festzu- m Mengenverhältnis zueinander sich seine Mononitro- Er fand, daß der Einfluß des F auf die Stellung, welche itrogruppe einnimmt, ganz verschieden von dem der e ist, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

Nitrierungstemperatur 0°			
C_6H_5F	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J
,1 Proz.	29,8 Proz.	37,6 Proz.	34,2 Proz.
4,1 „	(?) 0,3 „	(?) 0,3 „	—
9,8 „	69,9 „	62,1 „	67,8 „

Lw.

n. **243**, 242; JB. f. 1887, S. 1910. — [2]) Zeitschr. physik. 901). — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 292 (1901). — —264.

A. F. Hollemann. Studien über die gleichzeitige Bil meren Substitutionsprodukten des Benzols. IX. Mitteilun der Dichlorbenzole[1]). — Vf. dehnte, zusammen mit J. Rei Untersuchung auf die Ermittelung der Stellungen aus, gruppe beim Eintritt in die Dichlorbenzole einnimmt. D benzol wurde aus dem o-Chlornitrobenzol erhalten, das die heim-Elektron in den Handel bringt. Die NO_2-Gruppe verwandelt, diese diazotiert und durch Cl zers. Da aber da 6,5 Proz. p-Nitrochlorbenzol enthält und die Trennung d eine sehr schwierige ist, so wurden die aus ihnen erhaltene nach Beilstein und Kurbatow[3]) durch ihre *Pikrate*, we schieden l. sind, getrennt. Auf diese Weise wurde das o- $Smp._{18}$ 86°, $Sdp._{762,5}$ 178°, $D._{19,1°}$ = 1,3039, erhalten. m stellten die Vff. nach Chattaway und Evans[4]) durch Acetanilid mit einigen Abänderungen dar, ebenso auch anilin, welches nach bekannten Verfahren in m-Dichlorbenzo wurde. Die nach beiden Methoden erhaltenen Prodd. si identisch. Das nach der ersteren bereitete hatte $D.^{25}$ = nach der zweiten $D.^{25}$ = 1,2835, was durch Ggw. von erklärt wird. — Beilstein und Kurbatow[5]) vermutet rieren des Nitrobenzols in Ggw. von $SbCl_5$ die Bildung de nitrobenzols, konnten es aber nicht isolieren, weil es sich, Vff. bestätigen, dabei in sehr geringen Quantitäten bildet. Menge entsteht es beim Chlorieren des o-Chlornitrobenzol $SbCl_5$, neben dem Hauptprod., dem schon bekannten p benzol ($Cl:Cl:NO_2$ = 1:4:2). Bei sorgfältiger frakti und Absaugen der Kristalle des Hauptprod. lassen sich Na die das gesuchte *o–o-Dichlornitrobenzol* (I), Smp. 61 bis 6 bis 258°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, aus P.-Ä. in la Nadeln kristallisierend, darstellen. Seine Struktur wur Überführung in die Amidoverb., d. h. in das bekannte Smp. 24°, Sdp. 250°, und in dessen Äthylderivat, Smp. 1

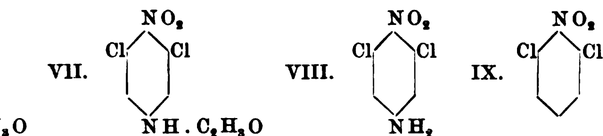


Das as-o-Dichlornitrobenzol, ($Cl:Cl:NO_2$ = 1:2:4), sch stein und Kurbatow[6]) beschrieben, wurde durch Eintr chlorbenzol in mit Kältemischung gekühlte HNO_3, D. = Smp. 43°, Sdp. 255 bis 256°, $D._{80,18°}$ = 1,4514. — Das *nitrobenzol*, ($Cl:Cl:NO_2$ = 1:3:2), ist schon oberflächlich v und Kurbatow[7]) beschrieben worden, sie veröffentlicht Analyse nicht. Vff. erhielten es auf folgendem, ziemlich

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 357—379. — [2]) Do Groningen, 1904. — [3]) Ann. Chem. **176**, 37; JB. f. 1875, S. 36 Soc. J. **69**, 848; JB. f. 1896, S. 1057. — [5]) Ann. Chem. **18** 1876, S. 691. — [6]) Ann. Chem. **176**, 41; JB. f. 1875, S. 366. — **196**, 228; JB. f. 1879, S. 416.

wurde nach Wett[1]) chloriert, wobei III erhalten wurde. le durch Diazotieren und Kochen mit A. die Verb. IV mit Sn und HCl zu V red., dann mit Acetanhydrid , dieses wiederum nitriert, wobei VII erhalten wurde.



. wird die Acetylgruppe abgespalten, wobei VIII ent- nicht isoliert zu werden braucht, denn die Lsg. gibt zotieren und Kochen mit A. die gesuchte Verb. IX. 130°, $D._{79,9^0}$ = 1,4094, Erstarrungsp. 70,05°. — Das *trobenzol* ($Cl:Cl:NO_2$ = 1:3:4) wurde beim Nitrieren nzol mit dem fünffachen Gew. HNO_3, D. = 1,51, bei . 31,5 bis 32° (nach Beilstein und Kurbatow[2]) 33°), ,45°, $Sdp._{760}$ 258,5°, $D._{79,77^0}$ = 1,4390. — *s-m-Di-* $Cl:Cl:NO_2$ = 1:3:5), Smp. 65°, Erstarrungsp. 63,15°, — Vf. gelangt zu folgenden Resultaten, die durch ellen erläutert werden. — In den meisten Fällen steigt ebenprodd. beim Nitrieren der Dichlorbenzole mit der Nitrierung, ihr Einfluß ist aber nicht gleichmäßig. benzol ist die Menge des Nebenprod. viel geringer als e. Im ersteren Falle muß sich die Nitrogruppe, um ein lden, zwischen 2 Cl-Atome stellen, was sehr schwierig eben ein Cl-Atom. Beim Nitrieren des Monochlorbenzols gruppe die Stellung o- und p- ein. Das ist auch bei len der Fall. Der Widerstand, den die Nitrogruppe zwischen zwei Substituenten (Cl und Cl, COOH und Cl, eintritt, ist zweimal so groß als derjenige, den sie beim -Stellung neben dem Cl findet. Ferner wurde gefunden, zwischen den DD. bei der o- und m-Reihe der Dinitro- Dichlornitrobenzole fast dieselbe ist. Wenn sich diese eine erweisen sollte, könnte man sie als ein sehr ein- Bestimmung der Stellung der Gruppen in derartigen

Lw.

rend Cohen und James Miller. Der Einfluß der Kern auf die Oxydation der Seitenkette. I. Oxydation Dichlortoluole[3]). — Vereinzelte Angaben über die Wir- er Oxydationsmittel und den Einfluß gewisser Gruppen nigung oder Verzögerung der Oxydation der Seitenkette , aber es sind bisher keine zusammenfassenden Unter- er gemacht worden. Vff. studierten daher die Oxy- ono- und 6 Dichlortoluole durch verd. HNO_3 (1 Vol. 1 Vol. H_2O) bei 140 bis 145° in einem eigens kon- at. Das Prod. der Rk. wurde mit Ä. behandelt, die

4; JB. f. 1875, S. 663. — [2]) Ann. Chem. **182**, 97; JB. f. 1876, n. Soc. J. **85**, 174—179.

erhaltene Säure mit Na_2CO_3-Lsg. extrahiert und nach dem Fr
und Reinigen, ebenso wie der unverändert gebliebene Teil der
gewogen. Es wurde gefunden, daß die m-Derivate die Oxyd
hindern, die p-Derivate sie beschleunigen, während die o-Ve
mittlere Stellung einnehmen. So wurden m-Chlortoluol und 3,
toluol am wenigsten angegriffen, p-Chlortoluol, sowie 2,4- un
chlortoluol am schnellsten oxydiert. Es ist aber nicht ver
warum das 2,3-Derivat leichter oxydiert wird als das 3,5-De
ja beide in bezug auf die CH_3-Gruppe sowohl in o- als in m
substituiert sind. Ebenso ist es nicht klar, weshalb die Der
und 2,6 in demselben Maße oxydiert werden. Es ist interessan
stellen, daß auch Noyes bei der Oxydation der Nitrotoluole mit K
gefunden hat, daß die m-Derivate weniger schnell oxydiert w
die anderen beiden Isomeren. Es ist schwer, das Verhalten
schiedenen Isomeren zu erklären. In sterischer Hinderung
Grund nicht liegen (?). Einige Analogie mit diesem abweichen
halten der m-Derivate bietet die Erscheinung, daß auch die Su
in der m-Stellung sich scharf von der in der o- und p-Stellu
scheidet. Es ist aber schwer einzusehen, wieso der Prozeß
stitution als Erklärung für die Vorgänge dienen könnte, di
Verwandlung einer Seitenkette in die Carboxylgruppe sich abspi

Julius Berend Cohen und Henry Drysdale Dal
Chlorierung der Trichlortoluole in Gegenwart des Aluminii
silberpaares. Die Struktur der Tetrachlortoluole. V. Teil[1])
dehnten ihre Untersuchungen über die Chlorierung[2]) des Toluo
bis zu der Darst. der Trichlorderivate geführt hatten, auf
führung eines 4. Cl-Atoms in die 6 möglichen Trichlortoluole a
Aufgabe ist verhältnismäßig einfach, da die 6 Trichlortol
3 Tetrachlortoluole geben können, wenn das Cl in den Kern
wurde aber gefunden, daß bei der Anhäufung von Cl im Mo
mal das 4. Atom gezwungen werden kann, in die Seitenkette
dern, wie es bei dem 3,4,5-Trichlortoluol aller Wahrscheinlich
der Fall ist, da das aus ihm erhaltene Tetrachlorderivat
2,3,4,5-Tetrachlortoluol gänzlich verschieden ist und ein vers
NO_2-Derivat gibt. Dieses Ergebnis steht bis jetzt ganz vere
und es ist nicht ersichtlich, weshalb das gerade bei dem 3,4,5-
toluol der Fall sein soll, während bei der Chlorierung seiner
die 4. Cl-Atome, je nachdem sie die o- oder m-Stellung zum
nehmen, zwischen CH_3 und Cl oder zwischen 2 Cl-Atome treten
Betrachtet man nun die Stellungen, welche das 3. und 4. Cl-A
Eintritt in die 6 Dichlortoluole und die 1. und 2. NO_2-Gruppe
Nitrierung einnehmen[3]), ebenso diejenigen, welche das 4. Cl-A
die 1. NO_2-Gruppe bei der Chlorierung bzw. Nitrierung bei 2
6 Trichlortoluolen einnehmen, so findet man eine bemerkenswerte
stimmung, von der es nur zwei Ausnahmen gibt. Beim 2,5-Dichlor
nämlich das 2,4,5-Dichlorderivat nicht das Hauptprod. der Chl
außerdem nimmt das 4. Cl-Atom in dem Tetrachlorderivat

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1274—1285. — [2]) Daselbst **81**, 1325. — [3])
S. 1345.

vat nicht die o-Stellung zur CH_3-Gruppe ein, wie es nach ein sollen. Die andere Ausnahme ist das 3,4-Dichlor-3,4,5-Tetrachlorprod. bildet, während die Struktur des Dinitroderivats 3,4-Dichlor-2,6-dinitrotoluol ist. Be- die entsprechenden Cl- und NO_2-Derivate näher, so iese Ausnahmen nur scheinbar sind. Denn während die 4-Dichlortoluole dasselbe 2,4,5-Trichlortoluol geben, hnen ein verschiedenes NO_2-Derivat. Es müssen daher, rüppe dem m-Gesetz folgen soll, 3 verschiedene Dinitro-nen, wo das Trichlortoluol mit Cl nur ein Prod. liefert. mung könnte dabei nur dann vorhanden sein, wenn weites Tetrachlorderivat oder eine isomere Dinitroverb. n. Vielleicht würde eine sorgfältigere Untersuchung en dieser Prodd. entdecken können. Analoge Über-eisen die Chlorierung und Nitrierung der Dichlorbenzol-f. schließen daher, daß es für das Cl und die NO_2- Einführung in schon zweifach chloriertes Benzol oder neine Regel geben muß, die nicht mit den üblichen n zusammenfällt, worüber sie fernere Versuche an- Es wurden folgende Verbb. erhalten: Zum Vergleich nachstehenden Tetrachlortoluole auf Umwegen dar-*?,4,5-Tetrachlortoluol* wurde aus dem 2,4,5-Trichlor-dem dieses mit einem Gemisch von HNO_3, D. 1,4, und iert, die NO_2-Verb. durch Sn und HCl red., diazotiert iazogruppe durch Cl ersetzt wurde. Feine Nadeln, Beim Erwärmen mit 10 Tln. rauchender HNO_3 ent-as *2,3,4,5-Tetrachlor-6-nitrotoluol*, $C_7H_3O_2NCl_4$, r Platten, Smp. 86 bis 88°. — Das *2,3,4,6-Tetra-*Cl_4, glänzende Nadeln, Smp. 91,5 bis 92°, wurde aus -m-toluidin durch Abspaltung der Acetylgruppe, Diazo-alten. Beim Behandeln mit HNO_3–H_2SO_4-Gemisch in nicht ganz reinem Zustande das *2,3,4,6-Tetra-*, $C_7H_3O_3O_2NCl_4$, Nadeln, Smp. 131 bis 134°, kaum l. n Essigsäure. Bei längerer Einw. der HNO_3 entsteht nz in Form von mikroskopischen Platten oder Prismen, cht weiter untersucht wurde. — Das *2,3,5,6-Tetra-*durch Nitrieren von 2,3,6-Trichlortoluol, Überführung O_2-Verb. in die entsprechende Base, Smp. 66 bis 67°, erhalten. Weiße, verfilzte Nadeln, Smp. 93 bis 94°. mit 10 Tln. rauchender HNO_3 während 1½ Stunden ade, so entsteht aus ihm *2,3,5,6-Tetrachlor-4-nitro-*Cl_4, kleine hexagonale Tafeln, Smp. 150 bis 152°. — g der Trichlortoluole wurden diese in Tetrachlorkohlen-nit trockenem Cl-Gas bei Ggw. des AlHg-Paares unter delt. Das Prod. der Rk. wurde zur Trennung von un-gangsmaterial und höher chlorierten Prodd. sorgfältig l fraktioniert kristallisiert, oder auf dem Wasserbade rekt nitriert, da die Smpp. und sonstigen Eigenschaften weit auseinandergehen und sich diese daher gut zur gnen. Auf diese Weise wurde das 2,3,4-Trichlor-

toluol chloriert und verfilzte glänzende Nadeln, Smp. 89 bis 91 neben einem Prod., das zwischen 128 bis 165° schm. und n untersucht wurde. Die Fraktion 89 bis 91° wurde mit HNO_3 auf dem Wasserbade nitriert, wobei ein Prod., Smp. 153 das dem Kristallgemisch, welches für das 2, 3, 4, 6-Tetrac charakteristisch ist, im Aussehen glich. Die Identität wu einen Vergleich des auf diese Weise erhaltenen Prod. mit d 2, 3, 4, 6-Derivat bewiesen. — Aus dem 2, 3, 5-Trichlortolu auf diese Weise nach dem Chlorieren und Nitrieren drei des Nitroprod., Smp. 148 bis 150°, 145 bis 147° und 139 bi hexagonalen Platten erhalten, die für das 2, 3, 5, 6-Tetrachlor Smp. 150 bis 152°, charakteristisch sind. Das Prod. der ist also mit diesem Tetrachlorderivat identisch. Dasselbe P auch bei der Chlorierung des 2, 3, 6-Trichlortoluols erhalten. tionen der Chlorierungsprodd. Smp. 73 bis 82°, 70 bis 87°, der Reihe nach Nitroverbb. vom Smp. 144 bis 148°, 148 bis 148 bis 159°. Bei der Sublimation kristallisierte das Chlorie in Nadeln, welche dem 2, 3, 5, 6-Derivat ähnlich sehen. — 2, 4, 5-Trichlortoluol wurde ein Chlorierungsprod. erhalten, de verb., Smp. 85 bis 86°, mit der des 2, 3, 4, 5-Tetrachlortoluol ist. Aus dem 2, 4, 6-Trichlortoluol wurde ein Tetrachlorderivat erhalten, dessen NO_2-Verb. in Nadeln, Smp. 125 bis 130°, kr die bei weiterem Erhitzen mit HNO_3 in rechtwinklige Pris gehen, Smp. 154°, was für das 2, 3, 4, 6-Tetrachlornitrotoluol ristisch ist. — Beim Chlorieren von 3, 4, 5-Trichlortoluol Chlorierungsprod. erhalten, das aus Methylalkohol kristallisi Dabei scheidet sich ein schwerer l. Teil ab, feine, seidenglänzen Smp. 132 bis 150°, das aus einem Gemisch von Tetra- und toluol besteht. Daneben bildet sich ein zweiter ll. Teil, C_7H_4C Smp. 97 bis 98°, der eine *NO_2-Verb.*, Smp. 159°, liefert. dem 2, 3, 4, 5-Tetrachlortoluol, das hier allein möglich wäre, Cl in den Kern getreten wäre, nicht identisch ist, so muß an werden, daß das Cl in die Seitenkette gewandert ist.

J. Boeseken. Ein Beitrag zur Kenntnis der Friede schen Reaktion. IV. Mitteilung[1]). — Wie das Benzylchlo werden auch *p-Brom-* und *p-Chlorbenzylchlorid* bei Behan $AlCl_3$ in hochmolekulare harzige Prodd. der Formel (C_7H_5 geführt, deren Konstitution nach Vf. folgender Formel e dürfte: $C_6H_4X.\overline{CH.(CH.C_6H_4X)_{n-2}.CH}.C_6H_4X$. *p-Brombe* $C_6H_4Br.CH_2Cl$, durch Chlorieren von p-Bromtoluol in der gewonnen, zeigt, aus P. Ä. kristallisiert, Smp. 41° und Sdp. 2 die Lsg. des p-Brombenzylchlorids in CS_2 mit $AlCl_3$ versetz weicht HCl, und es bildet sich ein in sd. Xylol l. Pulver vo $(C_7H_5Br)_n$. Auf analoge Weise entsteht aus *p-Chlorbenzyl Verb.* $(C_7H_5Cl)_n$. *Benzophenondichlorid*, $(C_6H_5)_2CCl_2$, wurd aus Benzophenon und PCl_5 oder auch aus Benzol und über CCl_4 bei Ggw. von $AlCl_3$ erhalten. Es scheint im Gegensatz

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 98—109; vgl. JB. f. 1903,

- bzw. p-Brombenzylchlorid ein direktes Additionsprod. fern. Rotes, in CS_2 wl. Öl, das mit Bzl. unter Abgabe Bildung der Verb. $(C_6H_5)_3CCl . AlCl_3$ reagiert. *p-Nitro-* det, abweichend vom Benzylchlorid und seinen Halogen- $AlCl_3$ in CS_2-Lsg. eine in gelben Blättchen kristalli- oberhalb 100° beständige Additionsverb., $C_6H_4(NO_2)$ welche, mit W. behandelt, *p-Nitrobenzylchlorid* zurück- nan diese Additionsprodd. mit überschüssigem Bzl. oder trobenzylchlorid mit $AlCl_3$ + Bzl., so entsteht eine feste von ***$AlCl_3$ mit p-Nitrodiphenylmethan***, $C_6H_4(NO_2) . CH$ s der durch Eiswasser *p-Nitrodiphenylmethan* vom Smp. spalten wird. Toluol reagiert mit $AlCl_3$ + p-Nitro- nlich und liefert ein dunkelrotes Öl, das aber bei Zers. n Gemisch von Isomeren gibt. *Chlorbenzol* liefert analog *iphenylmethan*, $C_6H_4(NO_2) . CH . C_6H_4 . Cl$, Kristalle aus 104°, und *p-Nitro-o'-chlordiphenylmethan* (?), $C_6H_4(NO_2)$ Kristalle aus A., Smp. 67°; *Brombenzol* liefert *p-Nitro- iethan*, $C_6H_4(NO_2) . CH_2 . C_6H_4Br$, Smp. 121°, und *iphenylmethan* (?), $C_6H_4(NO_2) . CH_2 . C_6H_4Br$, Nadeln Die Oxydation des *p-Nitro-p'-chlordiphenylmethans* mit *Nitro-p'-chlorbenzophenon*, $C_6H_4(NO_2)CO . C_6H_4Cl$, vom es auch aus p-Nitrobenzoylchlorid, Chlorbenzol und werden kann. Die Oxydation des *p-Nitro-p'-bromdi-* it CrO_3 führt zum *p-Nitro-p'-brombenzophenon*, C_6H_4 Br, vom Smp. 134°, welches auch gewonnen werden obenzoylchlorid, Brombenzol und $AlCl_3$. *Bsch.*

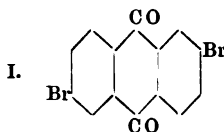
enzie und A. F. Joseph. Über die Einwirkung von und seinen Homologen auf Benzophenonchlorid und l [1]). — Vff. haben gefunden, daß *Benzhydrol* bei der *propyloxyd-*, *Diisobutyloxyd-* und *Diisoamyloxyddiphe-* Einw. der entsprechenden Natriumalkoholate auf *Benzo-* tsteht. Es hat sich auch gezeigt, daß *Dibenzoxydi-* wie seine Homologen sich leicht in *Benzophenon* und alten. Das *Anhydrid des Phenyldi-β-hydroxynaphtyl-* h Einw. von *Benzylidenchlorid* auf *β*-Naphtol erhalten nmt in seinen Eigenschaften mit dem von Claisen [2]) l und *β*-Naphtol erhaltenen überein. Dasselbe Prod. alten, wenn die Rk. in Xylollsg. vorgenommen, und trium an Stelle von Naphtol verwendet wurde. Die Claisens konnte nicht isoliert werden. Die Nitrierung nhydrid zu Substanzen, die 2 bis 6 NO_2-Gruppen ent- hydrid gab mit rauchender H_2SO_4 *β-Naphtoldisulfo-* conz. H_2SO_4 ein in W. mit roter Farbe l. Prod. lieferte, f Zusatz von Alkali verschwand und durch Säuren wurde. *Bsch.*

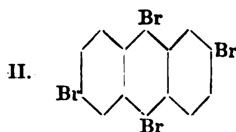
und M. Imhoff. Über Dibromanthracentetrabromid [3]). ach, daß der Unterschied in den Smpp. zwischen dem

—

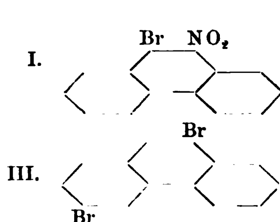
rs **89**, 272. — [2]) Ann. Chem. **237**, 261; JB. f. 1887, S. 1369 ff. 6—4709.

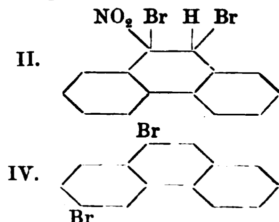
Bromanthrachinon und dem aus dem β-Amidoanthrachinon Diazoverb. erhaltenen β-Bromanthrachinon[1]) durch Beimengu Nebenprod., des *2, 6, 9, 10-Tetrabromanthracens*, bedingt ist. Tetrabromanthracen, Smp. 298 bis 300°, wurde durch Erhi Dibromanthracentetrabromids, $C_{14}H_8Br_6$, auf 200 bis 210°, Durch Oxydation mit Eisessig und CrO_3 bildete sich aus de bromanthracen das Dibromanthrachinon, $C_{14}H_6O_2Br_2$, Smp. 290°. Aus den ersten Mutterlaugen des Tetrabromanthracen Tribromanthracen, Smp. 171°, isoliert, welches zum Bromanth Smp. 201 bis 202°, oxydiert wurde. Zum Nachweis der Kon des Tetrabromanthracens wurde das Dibromanthrachinon aus d thrachinon-2, 6-disulfonsauren Na über das Diamidoanthrachi gestellt und durch Behandlung mit HBr und Amylnitrit in das thrachinontetrazoniumperbromid verwandelt, das durch Erwä 170° in Dibromanthrachinon übergeht. Mithin ist nachgewies das Dibromanthrachinon der Struktur I entspricht, woraus Tetrabromanthracen die Formel II folgt.

I. 

II. 

Julius Schmidt und Gustav Ladner. Über Brom- un nitroderivate des Phenanthrens. (Studien in der Phenanth XV. Mitteilung[2]). — Da bei der direkten Einw. von HNO_3 a anthren sich keine Nitroprodd. infolge von Verharzung bilden, ve die Vff., Nitrogruppen in Bromphenanthrene einzuführen, wo die letzteren selbst studiert wurden. Bei der Nitrierung des phenanthrens entweder durch Erhitzen desselben in Eisessi HNO_3 oder durch Einleiten von NO_2 in seine mit Eis gekühlte lsg. entsteht das *9, 10-Bromnitrophenanthren* (I), Smp. 206 Durch Red. mit $SnCl_2$ und konz. HCl geht es in das *10-Am anthren*, $C_{14}H_{11}N$, Smp. 137 bis 138°, über. Beim Erhitzen von phenanthren mit Br im geschlossenen Rohre im Wasserbade das *10-Nitrophenanthrendibromid* (II), Smp. 81 bis 82°.

I. 

II. 

Daß die Addition bei der Brückenbindung stattgefunden hat, durch bewiesen, daß die Verb. beim Erhitzen mit CrO_3 in Ei nicht angegriffen wird, während alle Phenanthrenderivate, bei d Brückenbindung intakt geblieben ist, dabei entweder Chino

[1]) Ber. 37, 61. — [2]) Daselbst, S. 3573—3577.

de Oxydation erleiden. Bei dem Erwärmen von 4 At. ren (beide in Chloroformlsg.) entsteht ein *Dibromphen*-r$_2$, Smp. 146^0, das entweder *3, 9-Dibromderivat* (III), *mderivat* (IV) ist. *Lw.*

und A. Egger. Zur Kenntnis des sogenannten β-Di-s[1]). — G. Zetter[2]) hat 2 isomere Dibromphenanthrene er α- und β-Dibromphenanthren nannte. Vff. fanden olung der Versuche, daß sich beim Bromieren von Phen-sg. ein Dibromphenanthren bildet, $C_{14}H_8Br_2$, Smp. 146^0, ch die Zettersche α-Verb. ist, wenn die Eigenschaften übereinstimmen. Dagegen ist das Zettersche β-Di-in Wirklichkeit *Dibromfluoren*, $C_{13}H_8Br_2$, Smp. 164^0, den Vergleich mit dem aus Fluoren dargestellten Prä-urde. Seine Entstehung erklärt sich durch die Ggw. käuflichen Phenanthren. Durch Oxydation mittels wird es in *β-Dibromfluorenon*, Smp. 202^0 [nach Holm übergeführt. *Lw.*

odt und George Mc. Phail Smith. Zur Kenntnis p-Jodazobenzols und des m-Chlorjodbenzols mit mehr- — *p-Azobenzoljodidchlorid*, $C_6H_5N_2C_6H_4J.Cl_2$, zers. en langsam und schm. bei 100^0. *p-Jodosoazobenzol*, O, Smp. unter Aufschäumen 105^0. *p-Jodosoazobenzol*-$_6H_4J.(O.COCH_3)_2$, Smp. 164^0. *p-Jodoazobenzol*, , verpufft bei 189^0. *p-Azobenzolphenyljodiniumhydroxyd*, H).C_6H_5, nur in Lsg. bekannt. Seine Salze: *Chlorid*, l).C_6H_5, Smp. 205^0, *Bromid*, $C_6H_5N_2.C_6H_4.J(Br)C_6H_5$, , $C_6H_5N_2.C_6H_4J.(J).C_6H_5$, Smp. 135^0, *Pyrochromat*, $C_6H_5)_2Cr_2O_7$, zers. sich beim Erhitzen, *$PtCl_4$-Doppel*-$H_4J.C_6H_5)_2PtCl_6$, zers. sich allmählich unter Auf--*Doppelsalz*, $(C_6H_5N_2C_6H_4)(C_6H_5)JCl.HgCl_2$, zers. sich 156^0, *Polysulfid*, $(C_6H_5N_2.C_6H_4J.C_6H_5)_2S$, zers. sich veres Öl. *Di-m-chlorphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4Cl)_2J$. bekannt. Seine Salze: *Chlorid*, $(C_6H_4Cl)_2J.Cl$, Smp. *omid*, $(C_6H_4Cl)_2J.Br$, Smp. 155^0, *Jodid*, $(C_6H_4Cl)_2J.J$, *chromat*, $[(C_6H_4Cl)_2J]_2Cr_2O_7$, Smp. und Zersetzungsp. *oppelsalz*, $[(C_6H_4Cl)_2J]_2PtCl_6$, *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $HgCl_2$, Smp. 180 bis 182^0. *m-Chlorphenylphenyl*-*l*, $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J.OH$, nur in Lsg. bekannt. Seine $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J.Cl$, Smp. 163^0, *Bromid*, (C_6H_4Cl) . 164^0, *Jodid*, $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J.J$, Smp. 130^0, *Pyro*-$)(C_6H_5)J]_2Cr_2O_7$, Smp. 128^0 (unter Zers.), *$PtCl_4$-Doppel*-$_6H_5)J]_2PtCl_6$, zers. sich bei 169^0 unter Aufschäumen, , $[(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J.Cl]_2HgCl_2$, Smp. 122 bis 126^0. *Lw.*

odt und A. Desaga. Über Derivate des m-Dijod-wertigem Jod[5]). — m-Nitranilin wurde nacheinander

026—3030. — [2]) Ber. 11, 164; JB. f. 1878, S. 421. — [3]) Ber. 1883, S. 576. — [4]) Ber. 37, 1311—1317. — [5]) Daselbst,

in m-Nitrojodbenzol, m-Amidojodbenzol und schließlich in *m-Dij* $C_6H_4J_2$, Smp. 38° [Körner[1]) fand ihn zu 40,4°, Rudolph[2]) z verwandelt. Aus ihm wurden nach bekannten Methoden Verbb. dargestellt: A. *Jodidchloride des m-Dijodbenzols. m-Jo jodidchlorid*, $C_6H_4J.JCl_2$, Zersetzungsp. gegen 112°. *m-Pheny tetrachlorid*, $C_6H_4(JCl_2)_2$, Zersetzungsp. 122°. — B. *Jodosov m-Dijodbenzols. m-Jodjodosobenzol*, $C_6H_4J.(JO)$, Zersetzungs von der Heizgeschwindigkeit ab. Seine Salze: *Chlorhydrat* $.(JCl_2)$ (schon als m-Jodphenyljodidchlorid erwähnt), *Acetat*, ($.(OCO.CH_3)_2$, Smp. 160°, *basisches Sulfat*, $[C_6H_4J.J(OH)]_2S$(108°, *basisches Nitrat*, $C_6H_4J.J(OH)NO_3$, Zersetzungsp. 103°, *Chromat*, $[C_6H_4J.J(OH)]_2CrO_4$. *m-Dijodosobenzol*, $C_6H_4(JO)$ diert gegen 108°; seine Salze: *m-Phenylendijodidtetraceta* $[J(O.CO.CH_3)_2]_2$, Smp. 204°, *m-Phenylendijodidtetrachlorid*, C_6I (schon als Jodidchlorid oben erwähnt), *Chromat des m-Dijodos* explodiert gegen 60°. — C. *Jodoverbb. des m-Dijodbenzols. m- benzol*, $C_6H_4J.JO_2$, explodiert bei 216 bis 218°. *m-Dijodoben* $(JO_2)_2$, explodiert bei 261°. — D. *Jodiniumverbb. Phenyl-m-jo jodiniumhydroxyd*, $C_6H_5(C_6H_4J)J.OH$, nur in wäss. Lsg. Seine Salze: *Chlorid*, $(C_6H_5)(C_6H_4J).JCl$, Smp. 134°, *Bromic* $(C_6H_4J)JBr$, Smp. 169°, *Jodid*, $C_6H_5(C_6H_4J)J.J$, Zersetzun *Perjodid*, $C_6H_5(C_6H_4J)J.J_3$, Smp. 118°, *Pyrochromat*, $[(C_6H_5)$(Cr_2O_7, ballt sich bei 54° zusammen und schm. bei 135°. *HgCl salz*, $(C_6H_5)(C_6H_4J)J.Cl.HgCl_2$, Smp. 56°, *PtCl₄-Doppelsalz* $(C_6H_4J)J.Cl]_2PtCl_4$, Smp. 187°. *Di-m-jodphenyljodiniumh* $(C_6H_4J)_2J.OH$, nur in Lsg. bekannt. Seine Salze: *Chlorid*, (C .Cl, Smp. 156°, *Bromid*, $(C_6H_4J)_2J.Br$, Zersetzungsp. 163° $(C_6H_4J)_2J.J$, Smp. 141°, *Chromat*, $[(C_6H_4J)_2J]_2Cr_2O_7$, rötet 85°, bei 134° eine schwarze Masse, *PtCl₄-Doppelsalz*, $[(C_6$ $.PtCl_6$, beginnt, sich bei 109° zu zers., Smp. 191°. *Joddi-m-jo jodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J.OH$, nur in Lsg. bekann Salze: *Bromid*, $(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J.Br$, Smp. 109°, *Jodid*, $(C_6H_3J_2)J.J$, schrumpft bei 52° zu einer schwarzen Masse zu *Pyrochromat*, $[(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J]_2Cr_2O_7$, Zersetzungspunkt *PtCl₄-Doppelsalz*, $[(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J]_2PtCl_6$, schrumpft bei sammen, Smp. 171°. *Dichloräthyl-m-jodphenyljodiniumchlorid*, (($(C_6H_4J)J.Cl$, Smp. etwa 148°, wird aus m-Jodphenyljodi Acetylensilber-AgCl und H_2O beim Umrühren erhalten. *Di phenyl-m-phenylendijodiniumhydroxyd*, $C_6H_4[J(OH)(C_6H_4J)$ in Lsg. bekannt. Seine Salze: *Bromid*, $C_6H_4[J.Br(C_6H_4J)]_2$, so bei 58° zusammen, Smp. etwa 146°, *Jodid*, $C_6H_4[J.(J).$(C zers. sich gegen 140° vollständig, *PtCl₄-Doppelsalz*, C_6H_4 $(C_6H_4J)]_2.PtCl_4$, Smp. 176°, *HgCl₂-Doppelsalz*, $C_6H_4[J.(C_6H_4J)$ Smp. 146°.

C. Willgerodt und Paul Lewino. Zur Kenntnis der des 2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenzols und des m-Bromjodbenzols m wertigem Jod[3]). — A. *Derivate des 2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenz*

---

[1]) JB. f. 1875, S. 1318. — [2]) Ber. **11**, 81; JB. f. 1878, S. 464. — Chem. [2] **69**, 321—333.

hyl-4'-amidoazobenzol, [Strukturformel: CH_3 in 2, CH_3 in 3'; ...1>N=N<1'...4'>NH_2], wurde etwas abgeänderten Verfahren von Nietzki[1]) durch Nitrieren luidin erhalten. Aus dem Dimethylamidoazobenzol erhält Diazotieren unter Kühlung, unter Umrühren mit einer Turbine Zusatz von KJ-Lsg. das *2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenzol*,).N_2.$C_6H_3(CH_3)J$, Smp. 64°. Löst man dieses in Chlf. und trockenen Cl-Strom ein, so scheidet sich *2,3'-Dimethylazo-odidchlorid*, $C_6H_4(CH_3)N_2.C_6H_3.(CH_3)JCl_2$, ab, Zersetzungsp. im Verreiben mit 20%iger NaOH entsteht aus ihm das *hyl-4'-jodosoazobenzol*, $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3.(CH_3).JO$, Zer- 273°. Durch Behandeln des Jodidchlorids mit NaClO erhält *2,3'-Dimethyl-4'-jodoazobenzol*, $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3.(CH_3)$. (bei langsamem Erwärmen) 180°. Aus Dimethylazobenzol-d und Hg-Diphenyl bildet sich *Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-chlorid*, $(C_6H_5)(C_6H_4CH_3.N_2.C_6H_3CH_3)J.Cl$, Zersetzungsp. ch KBr geht es in *Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodinium-* $H_5)(C_6H_4.CH_3N_2.C_6H_3CH_3)J.Br$, Smp. 146° (unter Zers.), in *Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumjodid*, C_6H_5 $N_2.C_6H_3CH_3)J.J$, Zersetzungsp. 143°, über; mit $PtCl_4$ gibt *2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumchloridplatinchlorid*, $[(C_6H_5)$ $.N_2.C_6H_3CH_3)J.Cl]_2PtCl_4$, Zersetzungsp. 168°; mit $K_2Cr_2O_7$ s *Pyrochromat*, $[(C_6H_5)(C_6H_4CH_3.N_2.C_6H_3.CH_3)J]_2Cr_2O_7$, r Zers.) 178°. — B. *Jodiniumbasen und Derivate derselben, m m-Bromjodbenzol ableiten. Di-m-bromphenyljodiniumhydr-* $I_4Br)_2J.OH$, wird in Lsg. aus m-Bromjodoso- und m-Brom- durch feuchtes Ag_2O erhalten. Seine Salze: *Chlorid*, JCl, Smp. 207°; *Bromid*, $(C_6H_4Br)_2J.Br$, Smp. 178°; *Jodid*, $J.J$, Smp. 154°; *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $[(C_6H_4Br)_2J.Cl]_2PtCl_4$, (unter Zers.); *Pyrochromat*, $[(C_6H_4Br)_2J]_2Cr_2O_7$, Zersetzungsp. *henyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.OH$, Lsg. aus Phenyljodoso- und m-Bromphenyljodobenzol durch Ag_2O. Seine Salze: *Chlorid*, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.Cl$, Smp. *nid*, $C_6H_5(C_6H_4Br)J.Br$, Smp. 169°; *Jodid*, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.J$, *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $[(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.Cl]_2PtCl_4$, Smp. 181° .); *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J.Cl.HgCl_2$, Smp. 130°; *at*, $[(C_6H_5)(C_6H_4Br)J]_2Cr_2O_7$, Smp. 137° (unter Zers.). — *-bromphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)J.OH$, Lsg. auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt. Seine Salze: $C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)J.Cl$, Smp. 174,5°; *Bromid*, $(C_6H_4CH_3)$ $.Br$, Smp. 175°; *Jodid*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)J.J$, Smp. 139°); *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $[(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)JCl]_2.PtCl_4$, Smp. er Zers.); *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)J.Cl.HgCl_2$, — *o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4.CH_3)$ $.OH$, wird analog wie die übrigen Basen dargestellt. Es ist . bekannt. Seine Salze: *Chlorid*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)JCl$, *Bromid*, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)J.Br$, Smp. 185°; *$PtCl_4$-Doppel-*

10, 662; JB. f. 1877, S. 506.

salz, $[(C_6H_4 . CH_3)(C_6H_4Br)J . Cl]_2PtCl_4$, Smp. 182° (unter
HgCl₂-Doppelsalz, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)JCl.HgCl_2$, Smp. 110 bi
Nitrat, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)J.O_3N$, Smp. 181° (unter Zers.). — *α*
tyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J.OH$, w
Lsg. aus α-Jodosonaphtalin, m-Bromjodobenzol und Ag_2O e
Seine Salze: *Chlorid*, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J . Cl$, Smp. 159°;
$(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J . Br$, Smp. 156°; *Jodid*, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J$.
133° (unter Zers.); *PtCl₄-Doppelsalz*, $[(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)JCl]_2$
Smp. 158°; *HgCl₂-Doppelsalz*, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J . Cl . HgCl_2$
278°; *Pyrochromat*, $[(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J]_2Cr_2O_7$, Smp. 132° (unter

C. Willgerodt und Louis Brandt. Über Jodoso-, Jo
Jodiniumverbindungen des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzols[1]). —
Ausgangsmaterial notwendige *1-Methyl-3-äthyl-4-anilin*, C_6H
$(C_2H_5)^3(NH_2)^4$, wurde nach Louis[2]) durch ungefähr 8stündi
hitzen von p-Toluidin und A. in Ggw. von $ZnCl_2$ auf 280° in
klaven erhalten. Sdp. 218 bis 220°. Sein *Sulfat*, $[C_6H_3(CH_3$
$NH_2]_2H_2SO_4$, Smp. 241°. Seine Struktur wird dadurch bewiese
es bei der Entfernung der NH_2-Gruppe durch Diazotieren u
dation mit $KMnO_4$ Isophtalsäure liefert. — Diazotiert man das 1-
3-äthyl-4-anilin und läßt die Lsg. in eine Diazolsg. fließen, so
das *1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzol*, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)J$, Smp. 3
222 bis 225°. — A. *Jodoso- und Jodverbindungen.* Leitet man tr
Cl-Gas in eine konz. Lsg. von 1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzol, so
1-Methyl-3-äthylphenyl-4-jodidchlorid, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JCl_2$, Sm
Verreibt man dieses Jodidchlorid mit NaOH, so bildet sich *1-*
3-äthyl-4-jodosobenzol, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JO$, explodiert bei 20
dessen Salzen das *Acetat*, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)J(O . COCH_3)_2$, u
basische Sulfat, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)J . OH]_2O_4S$, dargestellt wur
Das *1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzol*, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JO_2$, Expl
229°, wurde nach den üblichen Methoden bereitet, von denen di
Ausbeuten die Behandlung des Jodidchlorids mit NaClO nach
gerodt[3]) lieferte. — B. *Jodiniumverbb.* Das *Di-1-methyl-3-äthy*
4-jodiniumhydroxyd, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2J . OH$, wurde in Ls
dem Verfahren von O. Meyer und C. Hartmann erhalten, inde
molekulare Mengen der Jodoso- und Jodverb. mit frisch darge
Ag_2O behandelt wurden. Seine Salze: *Jodid*, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H$
gelbe, amorphe Substanz, zers. sich äußerst leicht; *Bromid*, $[C_6$
$(C_2H_5)]_2J.Br$, Smp. 162°; *Chlorid*, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2J.Cl$, Sm
HgCl₂-Doppelsalz, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]_2JCl . HgCl_2$, Smp. 197°;
Doppelsalz, $\{[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]J.Cl\}_2PtCl_4$, beginnt, bei 120° zus
zuschrumpfen, Smp. 166° (unter Zers.). — *Monojoddi-1-methyl-*
phenyl-4-jodiniumhydroxyd, $\begin{matrix}J . C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)\\ C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}>J.OH$, wurde
nach dem sonst üblichen Verfahren erhalten. Seine Salze:
$\begin{matrix}J . C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)\\ C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\end{matrix}>J . J$, Smp. 145° (unter Zersetzung);

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **69**, 433—448. — [2]) Ber. **15**, 115; JB. f. 188
— [3]) Ber. **29**, 1570; JB. f. 1896, S. 1060.

$\begin{matrix}C_2H_5)\\ C_2H_5)\end{matrix}$>J.Br, sintert bei 96° zusammen, Smp. 151°; Schmelzpunkt (nicht ganz trocken) 76°; *Chlorid*, $\begin{matrix}C_2H_5)\\ C_2H_5)\end{matrix}$>J.Cl, Smp. 157° (unter Zers.); *PtCl₄-Doppelsalz*, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)\\ (C_2H_5)\end{matrix}>JCl\right]_2PtCl_4$, fängt bei 85° an, zusammenzu-, bei 173° ist es vollständig geschmolzen. — *o-Tolyl-ylphenyl-4-jodiniumhydroxyd*, $\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_6H_4(CH_3)\end{matrix}$>JOH, nach der gewöhnlichen Methode erhalten. Seine Salze: *Jodid*, $\begin{matrix}H_5)\\ H_3)\end{matrix}$>J.J, Smp. 168°; *Bromid*, $\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_6H_4(CH_3)\end{matrix}$>JBr, *orid*, $\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_6H_4(CH_3)\end{matrix}$>J.Cl, Smp. 177°; *PtCl₄-Doppelsalz*, $\left.\begin{matrix}_2H_5)\\ CH_3)\end{matrix}>JCl\right]_2PtCl_4$, Smp. 176°; *Pyrochromat* schm. beim Ton. — *Dichloräthyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodinium-* $\begin{matrix}(CH_3)(C_2H_5)\\ C_2H_3Cl_2\end{matrix}$>JCl, wurde durch Verreiben von 1-Methyl-4-jodidchlorid mit Acetylen-Ag-AgCl und Umrühren mit argestellt, Smp. 171°; *Bromid*, $\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_2H_3Cl_2\end{matrix}$>J.Br, ter Zers.); *Jodid*, $\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_2H_3Cl_2\end{matrix}$>J.J, Smp. 96° (nicht s Präparat); *PtCl₄-Doppelsalz*, $\left[\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_2H_3Cl_2\end{matrix}>JCl\right]_2$ bei 81° zusammenzuschrumpfen an, Smp. 132°; *HgCl₂-* $\begin{matrix}H_3(CH_3)(C_2H_5)\\ C_2H_3Cl_2\end{matrix}$>JCl.HgCl₂, Smp. 121°; *Pyrochromat*, die beim Trocknen zähe werden. *Lw.*

Nitroderivate.

Evans und William C. Fetsch. Magnesiumamalgam smittel [1]). — Zur Darst. von *Mg-Amalgam* verreibt man wärmten Porzellanmörser 1 Tl. Mg-Pulver allmählich mit Das Prod. (annähernd $MgHg_2$) ist eine dicke Fl., welche kristallinisch erstarrt. Mg-Amalgam zersetzt W. rasch ickelung, dagegen wird A. kaum angegriffen, so daß das *Darst. und Konservierung von absolutem A.* geeignet ist. 0 g) in A. (50 ccm) gelöst, wird durch Mg-Amalgam (40 g) *nzol* red., Ausbeute 95,66 Proz. Hydrazobenzol entsteht *Fa.*

Evans und Harry S. Fry. Reduzierende Einwirkung mamalgam auf aromatische Nitroverbindungen [2]). — Die uktionsprodd. ist abhängig von der Art des Lösungsmittels,

---

Chem. Soc. J. **26**, 1158—1161. — [2]) Daselbst, S. 1161—1171.

von der Konz. der Lsg. und von der Dauer der Einw. Zu eine von Versuchen wurden stets 25 g Nitroverb. in 1250 ccm Äthyl (90 bis 93 Proz.) oder Methylalkohol (95 Proz.) gelöst, die Lsg. mecl gerührt und so viel 5%iges Mg-Amalgam ganz allmählich einge daß dessen Menge zur Bildung der entsprechenden Aminoverb. g Bei Anwendung von Äthylalkohol wurden erhalten: Aus *Nitr* *Azoxybenzol*, Smp. 38°, Ausbeute 89,9 Proz., aus *m-Dinitr* *m-Dinitroazoxybenzol*, Smp. 141 bis 142°, 70,0 Proz., aus *o-Nit* *o-Azoxytoluol*, Smp. 59 bis 60°, 50,0 Proz., aus *p-Nitrotoluol p-* *toluol*, Smp. 75°, 90 Proz. In methylalkoh. Lsg. wurden er Aus Nitrobenzol *Azobenzol*, Smp. 68°, Ausbeute 88,53 Proz., au nitrobenzol m-Dinitroazoxybenzol (s. oben), Ausbeute 54,37 Pr o-Nitrotoluol *o-Azotoluol*, Smp. 55°, 66,5 Proz., aus p-Nitrotoluol p- toluol (s. oben), 22,22 Proz., und *p-Azotoluol*, Smp. 144°, 23,9 Der Grund des verschiedenen Verhaltens von Äthyl- und Methyl liegt darin, daß das *Magnesiummethylat*, $Mg(OCH_3)_2$, halb durchs gallertartige, prismatische Kristalle, in Methylalkohol l. ist und reduzierbare Körper zu Mg-Formiat oxydiert wird. Das prim duktionsprod. aus Nitrobenzol und Mg-Amalgam in methylalko ist ebenfalls Azoxybenzol, welches sich in beträchtlicher Menge is läßt, wenn man bei der Rk. jede Erwärmung vermeidet. *Mg-* dagegen ist amorph und in Äthylalkohol vollkommen unl. Tr ist die Reduktion in konz., heißer, äthylalkoh. Lsg. eine energ als in verd.: aus *p-Nitrotoluol* wurden erhalten p-Azotoluol, A 52,2 Proz., und p-Azoxytoluol, Ausbeute 42,5 Proz. Wahrsch wird eine gewisse Menge Mg-Äthylat schon bei der Entstehung o

Fr. C. C. Hansen. Der Gefrierpunkt des Nitrobenzols *Nitrobenzol* wird auf dem Sandbade energisch 2 bis 3 Minuten g und die gebildeten Dämpfe energisch abgesaugt. Das so wa gemachte oder etwa 2 Monate im Exsiccator über konz. H_2SO festem KOH aufbewahrt gewesene Nitrobenzol zeigt einen Gefrie von 5,7°. Der in Ostwalds Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl. 1902, angegebene Gefrierpunkt 5,3° fällt durch geringen Wassergel niedrig aus.

Bernardo Oddo. Einwirkung von Magnesiumäthyljod Nitrobenzol[2]). — Zu einer äth., durch eine Kältemischung gel Lsg. von C_2H_5MgJ wurde eine äth. Lsg. von *Nitrobenzol* (1 : 1) t weise zugegeben, bis die ursprünglich gelbe Lsg. sich dauernd rot Das Reaktionsprod. gab beim Erhitzen mit 2 Moll. Pyridin (b auf C_2H_5MgJ) eine gelbe, nicht kristallisierte Verb. $(C_6H_5)(C_2$ $(OMgJ).C_5H_5N$, bei der Zers. mit Eis zwei rote, noch nicht untersuchte Öle, $Sdp._{10}$ 165 bis 170 bzw. 170 bis 200°, sowie *Äthy* Sdp. 205 bis 208°.

Arnold Reissert. Über die Kondensation zwischen aroma Nitrokörpern und Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengru — Als Kondensationsmittel diente Na-Äthylat oder -Methylat. I

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 593—595. — [2]) Accad. dei Lince [5] **13**, II, 220—224. — [3]) Ber. **37**, 831—838.

emein braun gefärbte, amorphe Säuren, deren Konstitution aufgeklärt ist. Bei der Einw. von *Aceton* auf *Nitrobenzol* Nebenprodd. isoliert: Anilin, Azobenzol, Oxalsäure, *Anilido-* Letztere wurde als *Tribromanilidoessigsäure* vom Smp. 200° llt. Sie ist, im Widerspruch mit einer Angabe von Schwebel[1]), ll. Das *Ammoniumsalz* bildet silberglänzende Nädelchen. — he braune *Säure* aus *m-Dinitrobenzol* und *Aceton* hat wahr- die Formel $C_9H_6N_2O_3$ bzw. $(C_9H_6N_2O_3)_5$, diejenige aus *benzol* und *Benzylcyanid* die Formel $C_{28}H_{20}N_6O_7$. Unter- le noch die Rk. zwischen *Aceton* und *1,5-* bzw. *1,8-Dinitro-* bzw. *2,4-Dinitrobenzol*, ferner diejenige zwischen *Dinitro-* *Acetophenon* bzw. *Malonester* bzw. *Cyanessigester*. *Fa.*

etzki und Adolf Konwaldt. Über die Nitrierung des nzols[2]). — Als Hauptprod. entsteht das *symmetrische Dinitro-* *ol*, $C_6H_{2\,[1,2]}Cl_{2\,[4,5]}(NO_2)_2$, Smp. 114°. Gibt mit Anilin Amido- nit alkoh. NH_3 Dichlornitroanilin vom Smp. 175°. In geringerer ntsteht das *benachbarte Dinitrodichlorbenzol*, $C_6H_{2\,[1,2]}Cl_{2\,[3,4]}$ p. 55°. Beide Körper lassen sich durch partielle Kristallisation ei ersterem ist eine Nitrogruppe, bei letzterem ein Cl-Atom uschbar. *Fa.*

val Hartley und Julius Berend Cohen. Die Nitrierungs- er isomeren Dichlorbenzole[3]). — Als Mononitroderivate liefern: *nzol 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol*, Smp. 43°, *m-Dichlorbenzol* *r-4-nitrobenzol*, Smp. 33°, *p-Dichlorbenzol 1,4-Dichlor-3-nitro-* p. 54°. Die weitere Nitrierung erfolgt beim o-Dichlorbenzol rig und liefert ausschließlich, in einer Ausbeute von 25 Proz., *r-4,5-dinitrobenzol*, aus verd. Essigsäure farblose Kristalle, Beim m-Dichlorbenzol geht sie leichter vor sich, es entsteht isbeute von 50 bis 60 Proz. *1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol*, 1,4-Dichlor-3-nitrobenzol (s. oben) liefert bei der weiteren zwei verschiedene Dinitrobenzole, und zwar etwa 6 mal so viel *r-3,5-dinitrobenzol* (große, farblose Prismen, Smp. 101 bis . des Diamins 99 bis 100°) als *1,4-Dichlor-3,6-dinitrobenzol* men, Smp. 105 bis 106°, Smp. des Diamins 164°). *Fa.*

Lobry de Bruyn und J. W. van Geuns. Aromatische r. XVII. *Vergleichende Untersuchung der drei Dinitrobenzole.* *kung von Cyankalium*[4]). — *Erhitzen mit trockenem KCN.* *nzol* gibt bei 160 bis 210° NO, N, CO_2, sowie *o-o-Dinitro-* *er*, $C_6H_4(NO_2).O.C_6H_4(NO_2)$, dünne, weiße Blättchen, Smp. log liefert *p-Dinitrobenzol* bei 200 bis 240° N, NO, CO_2 und *phenyläther*, Nadeln, Smp. 141°. Dagegen gibt *m-Dinitrobenzol* ° weder Gase, noch eine kristallisierbare Verb. — *Erhitzen* *CN-Lsg. o-Dinitrobenzol* gibt CO_2, NH_3, Nitrite und o-Nitro- *Dinitrobenzol* NH_3, Carbonate, Nitrite und braune amorphe n Charakter der Huminsäuren, *p-Dinitrobenzol*, $(NH_4)_2CO_3$, *Dinitroazoxybenzol*, gelbe Nadeln, Smp. 191°, gemäß der

---

11, 1131; JB. f. 1878, S. 776. — [2]) Ber. 37, 3892—3893. — [3]) Chem. 865—870; Chem. News 89, 297. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas

Gleichung: $2 C_6H_4(NO_2)_2 + 3 KCN = 3 KCNO + (NO_2C_6$ *Erhitzen mit alkoh. KCN-Lsg.* *o-Dinitrobenzol* gibt kei Prodd. *m-Dinitrobenzol* liefert *Oxyäthylnitrobenzonitril*, C_6H $(OC_2H_5)_{[1,2,3]}$, bzw. bei Anwendung von Methylalkohol die e *Methylverb.*, aber nur bei Ggw. von W. Die gegenteiligen A Hodgkinson und Hope [1]) sind ungenau. Ersetzt man durch Propylalkohol, so entsteht in geringer Ausbeute *1,3,2 nitrobenzonitril*, gelbliche Blättchen, Smp. 105°. *p-Dinitro* HCN und *Nitrophenetol*, $C_6H_4(NO_2)(OC_2H_5)$, Smp. 59°, bzw. $C_6H_4(NO_2)(OCH_3)$, Smp. 52°, und als Nebenprod. unreines *azobenzol*.

C. A. Lobry de Bruyn. Aromatische Nitrokörper. *gleichende Untersuchung der drei Dinitrobenzole.* V. *Zusa der Resultate* [2]). — Alle seit 30 Jahren über die *Dinit* schienenen Arbeiten werden in ihren Ergebnissen übers sammengestellt. Erwähnt sei hier nur, daß das spez. Ge Smp. steigt, die Löslichkeit (bei 10 untersuchten Lösungs steigendem Smp. sinkt.

C. A. Lobry de Bruyn. Aromatische Nitrokörper. *wirkung von Cyankalium auf aromatische Nitrokörper* [3]). Rk. wird, unter Berücksichtigung aller darüber erschienen eingehend besprochen. Man kann mit Hilfe von KCN 1. reduzieren, insbesondere zu Azo-, Azoxy-, Nitrosoverbb., fern oxyl- und Aminoverbb. Dabei entsteht KCNO. 2. Die Nitrog eine Oxyalkylgruppe ersetzen, wenn man in alkoh. Lsg. arbe oder mehrere CN-Gruppen in den Benzolkern einführen, und direkten Ersatz einer Nitrogruppe oder durch indirekten ein

C. Loring Jackson und H. A. Carlton. Über Tetra benzol [4]). — Trichloranilin wird mittels der Sandmeyersc in Tetrachlorbenzol übergeführt, letzteres mit $HNO_3—H_2S$ *Tetrachlordinitrobenzol*, $C_6Cl_4(NO_2)_{2\,[1,3,5,6,2,4]}$, dicke, weiße Platten, unl. in W., wl. in A. und kalter Essigsäure, seh Smp. 162°. Gibt beim Erhitzen mit Anilin *Chlortrianilino* $C_6(C_6H_5NH)_3Cl(NO_2)_{2\,[1,3,5,6,2,4]}$, Smp. 179°, unl. in W., beständig gegen HCl, HNO_3 und wäss. NaOH, wird durch Bildet mit Lösungsmitteln Additionsverbb., welche mit Au Chlf.-Verb. an der Luft beständig sind und erst bei 100° d mittel abgeben. Verb. mit *Benzol:* $C_{24}H_{18}ClN_5O_4 . C_6H_6$, rhombische Platten, Smp. 179°. Auch eine Verb.: $2 C_2$ $. C_6H_6$, scheint in orangegelben Nadeln existenzfähig zu Umkristallisieren beider aus einem anderen Lösungsmittel ers das Bzl. Verb. mit *Toluol:* $2 C_{24}H_{18}ClN_5O_4 . C_7H_8$, orangefar Verb. mit *Essigsäure:* $C_{24}H_{18}ClN_5O_4 . C_2H_4O_2$, lange, o Nadeln. Verb. mit *Chloroform:* $C_{24}H_{18}ClN_5O_4 . CHCl_3$, lange, schmale Prismen, verliert schon bei gewöhnlicher

[1]) JB. f. 1899, S. 1520. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 2 [3]) Daselbst, S. 47—61; vgl. das vorletzte Referat. — [4]) Amer. 360—386.

Chlorierung des Chlortrianilinodinitrobenzols gelang nicht,
t sich Tribromanilin nach der Sandmeyerschen Methode
hlorbenzol, Smp. 90 bis 91° [1]), letzteres durch Nitrieren in
rdinitrobenzol, $C_6Br_3Cl(NO_2)_{2\,[1,3,5,6,2,4]}$, aus Bzl. würfel-
men, aus Eisessig unregelmäßig rhombische Kristalle, Smp.
eses durch Einw. von Anilin in das oben beschriebene *Chlor-*
itrobenzol, Smp. 179°, überführen. Läßt man Na-Äthylat
e (in absolut-alkoh. Lsg.) auf Tetrachlordinitrobenzol (in
inwirken, so entstehen *Chlordinitrophloroglucintriäthyläther*,
$Cl(NO_2)_2$, lange, weiße Nadeln, am Licht dunkel werdend,
nd *Chlordinitrophloroglucindiäthyläther*, $C_6(OC_2H_5)_2(OH)Cl$
e Nadeln, Smp. 102 bis 103°. *Ba-Salz*, gelbliche Nädelchen,
Außer diesem Diäthyläther entsteht auch *Tetrachlorresorcin-*
$C_6(OC_2H_5)_2Cl_4$, weiße Nadeln, Smp. 73°, wenn Na-Äthylat
auf Tetrachlordinitrobenzol einwirkt. Mit Na-Malonester
res in geringer Ausbeute *Trichlordinitrophenylmalonsäure-*
$Cl_3(NO_2)_2.CH(COOC_2H_5)_2$, kurze, weiße Prismen, Smp. 82°,
nd NaOH. Daneben entsteht in besserer Ausbeute, wahr-
ekundär aus dem Malonester durch CO_2-Abspaltung, *Tri-*
henylessigsäureäthylester, $C_6Cl_3(NO_2)_2.CH_2.COOC_2H_5$, lange,
n, Smp. 87 bis 88°, unl. in W., beständig gegen HCl, HNO_3,
beim Kochen mit verd. H_2SO_4 verseift zu *Trichlordinitro-*
äure, $C_6Cl_3(NO_2)_2.CH_2.COOH$, weiße, wahrscheinlich mono-
en, Smp. 190 bis 191°, wl. in heißem W., unl. in kalter, l.
iss. NaOH, durch Kochen mit A. nicht verändert. *Ag-Salz*,
l. in W., l. in Aceton, bei 100° beständig, wird aber durch
W. zers. *Fa.*

ing Jackson und J. F. Langmaid. Über einige Derivate
rijod-2,4-Dinitrobenzols [2]). — Die Vorschrift von Jackson
zur Darst. des *Trijoddinitrobenzols* (aus Trijodanilin) wurde
ndert. In methylalkoh. Lsg. mit $NaOCH_3$ behandelt, liefert
roanisol [4]), $C_6HJ_3(NO_2)(OCH_3)$, weiße oder schwach gelbliche
mp. 128°, unl. in W. und P. Ä., wl. in kaltem A. In sehr
enge entsteht ein Körper vom Smp. 253 bis 256°, wahr-
$C_6HJ(OCH_3)_3(NO_2)$. In absolut-alkoh. Lsg. mit 3 Moll.
behandelt, gibt das Trijoddinitrobenzol *Dinitroresorcin-*
[5]), Smp. 130°, in sehr geringer, eine nähere Untersuchung
ender Menge, Platten vom Smp. 200°. Bei Einw. von Na-
auf Trijoddinitrobenzol entsteht als Hauptprod. *Dijoddinitro-*
$H_2J_2(NO_2)_2$, gelbe Prismen oder Nadeln, Smp. 160°, unl. in
P. Ä., in viel geringerer Menge *Joddinitrophenylmalonsäure-*
[6]), $C_6H_2J(NO_2)_2.CH(COOC_2H_5)_2$, gelbe, rhombische Platten,
unl. in W., wl. in P. Ä. Denselben ist eine sehr geringe

---

ger, Ann. Chem. **215**, 113; JB. f. 1882, S. 504, gibt 82°, Silber-
r. Chem. [2] **27**, 115; JB. f. 1883, S. 767 f., 80° an. — [2]) Amer.
, 297—308. — [3]) Daselbst **26**, 55; vgl. auch Willgerodt und
er. **34**, 3343. — [4]) Tribromdinitrobenzol liefert mit $NaOCH_3$
h $C_6HBr(OCH_3)_2(NO_2)_2$ und $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)_2$. — [5]) Tribrom-
l verhält sich analog. — [6]) Beim Tribromdinitrobenzol ist der
das Hauptprod.

Menge J-freier, farbloser Kristalle vom Smp. 73° beigemischt nicht näher untersucht werden konnten. In einigen Fällen, b wenn die Einw. des Na-Malonesters auf das Trijoddinitrobenz Kälte stattfand, wurden auch blaßgelbe, lange Prismen vom S erhalten, welche sich als eine *Additionsverb.* von *Di-* und *Trijo benzol*, $2\,C_6H_2J_2(NO_2)_2 \cdot C_6HJ_3(NO_2)_2$, erwiesen. Aus A. lassen unverändert umkristallisieren, beim Kristallisieren aus Bzl. zer in die Komponenten vom Smp. 160 bzw. 210°. Erhitzt man die in berechneter Menge mit A., so läßt sich die Additionsverb. a thetisch erhalten.

C. Loring Jackson und Paul Shortt Smith. Übe Derivate des Trichlortrinitrobenzols [1]). — Bei Darst. des *s-* *trinitrobenzols*, $C_6Cl_3(NO_2)_{3\,[1,3,5,2,4,6]}$, durch zweitägiges Nitri Trichlordinitrobenzols — aus Trichloranilin und $NaNO_2$ — mi (D. 1,50) und anhydridhaltiger SO_4H_2 ist, wie Carlton fand, kühlung unerläßlich. In Benzollsg. mit $NaOC_2H_5$ behandelt, *Trinitrophloroglucintriäthyläther*, $C_6(OC_2H_5)_3(NO_2)_3$, Smp. 11 eine geringe Menge *Trinitrophloroglucin*, $C_6(OH)_3(NO_2)_3 \cdot H_2$ 160 bis 165°; dagegen werden im Gegensatz zum Tribromtrinit die NO_2-Gruppen nicht alteriert. Mit Na-Malonester entste scheinlich zunächst *Dichlortrinitrophenylmalonester*, welcher aber der Darst. (Dampfdest.) in *Dichlortrinitrophenylessigsäureäthylest* $(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, übergeht, lange, weiße, radial ang Prismen, Smp. 130 bis 131°, unl. in W., wl. in P. Ä. Auch da und dritte Cl-Atom des Trichlortrinitrobenzols lassen sich du Malonester abspalten, doch konnten die betreffenden Deriva sicher identifiziert werden. Dichlortrinitrophenylessigsäureä gibt mit Anilin *Dianilinotrinitrophenylessigsäureäthylester*, $C_6(C_6$ $(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus Bzl. lange, rote Prismen, Sm vermischt mit goldgelben Kristallen, welche 2 Moll. Bzl. enthalte bei 100° abgeben, um dann ebenfalls bei 201° zu schmelzen, un fast unl. in kaltem A. Bei der Verseifung mit starker HCl lie Ester das bis jetzt nicht beschriebene *Dichlortrinitrotoluol*, $C_6($ $(NO_2)_{3\,[1,3,5,2,4,6]}$, lange, flache, weiße Prismen, Smp. 200 bis 2 in W., wl. in den kalten, leichter in den heißen organischen mitteln. Wird durch Mineralsäuren und NaOH auch in der Hi angegriffen. — Aus Dichlortrinitrophenylessigester (s. oben), lichst wenig Bzl. gelöst, und Na-Malonester wurden weiße, ve Nadeln vom Smp. 147 bis 148° erhalten, unl. in W., ll. in A Konstitution als *Chlortrinitrophenylenessigmalonsäuretriäthyleste* $(NO_2)_3(CH_2COOC_2H_5) \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, noch nicht ganz siche ist. Bei der Verseifung mit HCl liefern sie einen schön kristallis Körper, welcher im unreinen Zustande bei 215 bis 220° sch wahrscheinlich *5-Chlor-2,4,6-trinitroxylol* [2]) ist.

Charles Lauth. Über die Oxydation des o-Nitrotoluo Durch CrO_3-Gemisch läßt sich *o-Nitrotoluol* zwar in *o-Nitroben*

---

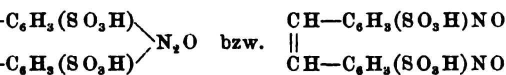
[1]) Amer. Chem. J. **32**, 168—181. — [2]) Smp. nach Klages und nagel (Ber. **28**, 2046; JB. f. 1895, S. 1523) 218°. — [3]) Bull. soc. **31**, 133—134.

r Indigosynthese) überführen, aber die Ausbeute beträgt s 8 Proz., und bei stärkerer Einw. des CrO_3 entsteht *ure.* Letztere entsteht auch bei Einw. starker HNO_3. d KNO_3 liefert das o-Nitrotoluol *Dinitrotoluol* [*1,2,4*], r N_2O_3 bei 150 bis 200° zunächst Aldehyd, weiterhin 'itrobenzoësäure, mit gasförmigem NO_2 (aus $Pb(NO_3)_2$) enzoësäure. *Fa.*

öb und Jos. Schmitt. Bedeutung des Kathodenmaterials on des m- und p-Nitrotoluols [1]). — Als Kathoden wurden ıtnetze aus Ni, Zn, Cu und Cu + Cu-Pulver benutzt, tel eine 2%ige Na-Lauge. Als Reduktionsprodd. ent- *Nitrotoluol m-Azoxytoluol*, *m-Tolidin*, *m-Toluidin*, beim *Azoxytoluol*, *p-Azotoluol*, *Semidin*, *p-Toluidin*. Die Aus- ı ist vom Kathodenmaterial stark abhängig, sie steigt ı angegebenen Reihenfolge. Das p-Nitrotoluol ist leichter die m-Verb. Die obige Art der Elektrolyse eignet sich en Darst. des *m-Azoxytoluols* (Ni-Kathode) und der + Cu-Pulver). *Fa.*

ann. Über eine volumetrische Methode der Bestimmung uol im rohen Nitrotoluol [2]). — Hierüber wurde bereits re berichtet [3]). *Lw.*

eorge Green. Die Farbstoffe der Stilbengruppe. I [4]). r gehörigen Farbstoffe der Stilbenreihe, welche durch on *p-Nitrotoluol* und dessen Abkömmlingen bei Ggw. von kalien entstehen, direkt ziehende Baumwollfarbstoffe ikado-Orange, Stilben-Gelb usw.), wurden von Bender als Azoxyverbb., von Fischer und Hepp [6]) als Nitroso- t. So das Curcumin S als



-$C_6H_3(SO_3H)$ \ N_2O bzw. $CH—C_6H_3(SO_3H)NO$ || $CH—C_6H_3(SO_3H)NO$ -$C_6H_3(SO_3H)$ /

ungen sind nach den Ausführungen des Vfs. unrichtig. ehen bei der Kondensation von p-Nitrotoluolsulfosäure, kalien oder Carbonaten, Aldehydogruppen enthaltende nsiert man p-Nitrotoluolsulfosäure mit Dehydrothio- re bei Ggw. von Ätznatron, so entsteht ein dem Curcumin Farbstoff, das Curcuphenin, welchem die folgende Konsti- t:



$H_3(SO_3H)N_2O$ oder $N_2C_6H_3(SO_3H)CH:ND$



$H_3(SO_3H)N_2O$ oder $N_2C_6H_3SO_3HCH:ND$

Radikal der Dehydrothiotoluidinsulfosäure bezeichnet. also ein Imidderivat eines Stilbenaldehyds. *Schm.*

eorge Green, Fred Mardsen und Fred Schole- bstoffe der Stilbengruppe. II [7]). — Vff. untersuchten die

Elektrochem. **10**, 756—764. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. [3]) JB. f. 1903, S. 1170. — [4]) Chem. Soc. J. **85**, 1424—1431. 34—3239; JB. f. 1886, S. 1591. — [6]) Ber. **26**, 2231—2234; 083; Ber. **28**, 2281—2283; JB. f. 1895, S. 1550. — [7]) Chem. —1438.

Einw. von kaustischem Alkali auf p-Nitrotoluolderivate. 1. *E kaustischem Alkali auf p-Nitrotoluol-o-sulfosäurephenylester.* Ester wurde aus dem Sulfochlorid mit Phenol und Natronhy halten. $C_{13}H_{11}NO_5S$, Smp. 64°. Dieser Ester färbt sich in Al durch NaOH sofort gelbrot, dann grünblau, endlich blau; d unbeständige Zwischenprod. gibt bei der Oxydation mit NaC Luft zwei Isomere, *cis- und trans-pp₁-Dinitrostilben-oo₁-disu phenylester.* trans-Verb. $C_{26}H_{18}N_2O_{10}S_2$, Smp. 192 bis 192,5°, l. in A. und Äthylacetat, leichter l. in Aceton und Bzl., ll. in und sd. Chlf. cis-Verb. $C_{26}H_{18}N_2O_{10}S_2$, Smp. 172°, in den Lösungsmitteln leichter l. als das trans-Isomere. Beide ge *pp_1-Dinitrostilben-oo_1-disulfosäure* von Green und Wahl ist ein zweier Stereoisomerer. 2. *Einw. von kaustischem Alkali und tionsmitteln auf o-Chlor-p-nitrotoluol. o-Chlor-p-nitrotoluol* aus o-toluidin nach Sandmeyer, $C_7H_6O_2NCl$, lange, farblose Prism A.), Smp. 65°. Wie oben, entsteht ein Zwischenprod. bei der Beh des o-Chlor-p-nitrotoluols mit Alkali, das aber nicht isoliert, sofort weiter mit NaOCl oder Luft oxydiert wurde. Hierbei ganz analog *trans-* und *cis-oo_1-Dichlor-pp_1-dinitrostilben.* $C_{14}H_8O_4N_2Cl_2$, orangegelbe Nadeln, Smp. 302°, fast unl. in allen mitteln außer Phenol und Nitrobenzol. cis-Verb. $C_{14}H_{18}O_4N_2$ 172 bis 173°, blaßgelbe Prismen (aus A.). Leichter l. als die tra Mit alkalischen Reduktionsmitteln liefern oben genannte Stilb ebenso wie alle anderen Dinitrostilbenverbb. blau bzw. purpu färbte Zwischenprodd., vielleicht Nitrosoverbb. oder Nitrolsäuren

Julius Berend Cohen und Joseph Marshall. Reduk 2,6-Dinitrotoluols mit Schwefelwasserstoff [1]). — Obige Redul alkoh.-ammoniakalischer Lsg., liefert neben *6-Nitro-o-toluidin o-tolylhydroxylamin*, $C_6H_3(CH_3)(NHOH)(NO_2)_{[1,2,6]}$, welches beim des Reduktionsprod. mit verd. HCl übergeht in *6-Nitro-2-amino-* $C_6H_2(CH_3)(NH_2)(OH)(NH_2)_{[1,2,5,6]}$, dunkelorangefarbige Nade 190° (Zers.), ll. in verd. Säuren und Alkalien. Gibt mit Miner gut kristallisierende Salze, bei der Oxydation mit PbO_2 *6-Nitroto* $C_7H_5O_4N$, glänzende, rubinrote Prismen, Smp. 64 bis 65°, letz der Reduktion mit SO_2 *6-Nitrotoluchinol*, $C_7H_7O_4N$, glänzend s rote Nadeln, Smp. 117 bis 118°, in wäss. NaOH mit violetter 6-Nitro-2-aminokresol liefert, in verd. HCl mit Chlorkalk behan *Chlornitrotoluchinon*, $C_7H_4O_4NCl$, blaßgelbe, speerförmige Smp. 70 bis 71°.

Frédéric Reverdin, Auguste Dresel und Ernest Über das Chlordinitrotoluol, $C_6H_2CH_{3[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{2[4,6]}$, und e Chlortrinitrotoluol [2]). — Von dem schon früher [4]) beschriebene *dinitrotoluol* wurden verschiedene Derivate dargestellt. *Acet* des *Oxyphenyldinitrotolylamins* [3]), $C_{15}H_{13}O_6N_3$, hellgelbe Nad rotbraune Blättchen, Smp. 146 bis 147°. Gibt beim Chlorie $NaClO_3$ und HCl in essigsaurer Lsg. [4]) ein Chlorderivat vom Sm

---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 527—528. — [2]) Ber. 37, 2093—2096; chim. [3] 31, 631—635; Arch. ph. nat. [4] 17, 511—516. — [3]) Vgl. R und Crépieux, Ber. 33, 2506. — [4]) Vgl. daselbst, Ber. 36, 326 1903, S. 1193 f.

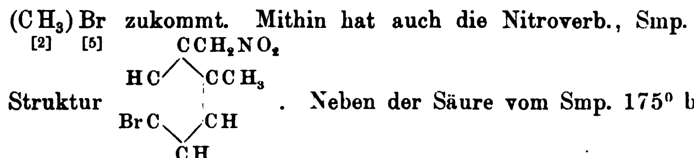
h *Monochlor-2-acetoxy-4-phenyldinitrotolylamin.* — *Oxy-*
ıyldinitrotolylamin, $C_{13}H_{10}O_5N_3Cl$, gelbrote Nadeln, Smp.
dichlorphenyldinitrotolylamin, $C_{13}H_9O_5N_3Cl_2$, grünlichgelbe
np. 230°. — *Methoxyphenyldinitrotolylamin*, $C_{14}H_{13}O_5N_3$,
smen oder goldgelbe Nadeln, Smp. 139°. — *p-Amino-*
olylamin, $C_{13}H_{12}O_4N_4$, purpurrote Nadeln, Smp. 166°. —
ortrinitrotoluol, $C_6HCH_{3[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{3[2,4,6]}$, entsteht aus
Dinitroderivat, oder auch direkt aus *m-Chlortoluol*, durch
NO_3—H_2SO_4 bei etwa 160°, in Form weißer Nadeln oder
ıp. 148,5°. Gibt mit alkoh. NH_3 *Trinitrotoluidin* vom Smp.
ıilin *Phenyl-2,4,6-trinitrotolylamin*, $C_{13}H_{10}O_6N_4$, gold-
chen, Smp. 150°, mit p-Toluidin *4-Tolyl-2,4,6-trinitro-*
$_4H_{12}O_6N_4$, gelblichrote Nadeln, Smp. 127°, mit p-Amino-
phenyl-2,4,6-trinitrotolylamin, $C_{13}H_{10}O_7N_4$, braune Nadeln,
t p-Phenylendiamin *4-Aminophenyl-2,4,6-trinitrotolylamin*,
dunkelrote Blättchen, Smp. 198,5°. *Fa.*

anksma. Substitution der Halogene bei einigen Nitro-
rn [1]). — *3,5-Dibromtoluol* (aus Dibrom-p-toluidin und
beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,52) *3,5-Dibrom-2,4-dinitro-*
$Br_2(NO_2)_2(CH_3)_{[3,5,2,4,1]}$, nahezu würfelförmige Kristalle,
tzteres bei der Reduktion mit Sn und HCl *2,4-Diamino-*
99°, beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 150° *Diamino-*
$C_6H(NH_2)_2(NO_2)_2(CH_3)_{[3,5,2,4,1]}$, gelbe Kristalle, Smp. 199°,
ianilinodinitrotoluol [*3,5,2,4,1*], tiefrote Kristalle, Smp.
thylamin *Dimethylaminodinitrotoluol*, $C_6H(NHCH_3)_2(NO_2)_2$
hellrote, in A. ll. Kristalle, Smp. 140°. Letztere Verb. gibt
1,52) *2,4,6-Trinitro-3,5-dimethylnitraminotoluol*, $C_6(NO_2)_3$
$)]_2(CH_3)_{[2,4,6,3,5,1]}$, Smp. 199 bis 200° (Zers.). Neben dem
2,4-dinitrotoluol (s. oben) entstehen beim Nitrieren des
luols auch noch Nadeln vom Smp. 106 bis 108°. Sie
Gemisch zu sein, denn sie liefern mit NH_3, Anilin, Methyl-
en Derivate wie das 3,5-Dibrom-2,4-dinitrotoluol und
ch andere, bis jetzt nicht rein zu erhaltende Prodd. Er-
,5-Dibromtoluol auf dem Wasserbade mit HNO_3 (D. 1,52)
so entsteht *3,5-Dibrom-2,4,6-trinitrotoluol*, farblose
p. 229 bis 230°, aus diesem und Methylamin (in alkoh.
Trinitro-3,5-dimethylaminotoluol, rote Kristalle, Smp. 156°,
D. 1,52) direkt überführbar in *2,4,6-Trinitro-3,5-dimethyl-*
ol vom Smp. 199 bis 200° (s. oben). Aus 3,5-Dibrom-
toluol und Anilin wird erhalten *Dianilidotrinitrotoluol*
$C_{19}H_{15}O_6N_5$, tiefrote Kristalle, Smp. 206°. Analog ent-
uidotrinitrotoluol, $C_{21}H_{19}O_6N_5$, tiefrote Kristalle, Smp. 185°.
Br-Atome durch OH oder OCH_3 zu ersetzen, schlugen
n wurde aus *s-Tribromdinitrobenzol* und Methylamin dar-
5-Trimethylamido-2,4-dinitrobenzol, $C_6H(NHCH_3)_3(NO_2)_2$,
ristalle, Smp. 220°, durch HNO_3 überführbar in *s-Tri-*
ıitraminobenzol, $C_6(NO_2)_3[N(CH_3)(NO_2)]_{3[2,4,6,1,3,5]}$, weiße
he bei 200 bis 203° explodieren. *Fa.*

---

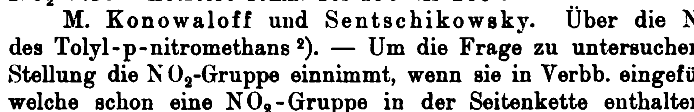
av. chim. Pays-Bas 23, 125—130.

M. Konowaloff. Einwirkung von verdünnter Salpeters Halogenverbindungen (II. Mitteilung [1]). — Bei der wiederholt von HNO_3, D. 1,075, auf *Br-o-Xylol* ($Br:CH_3:CH_3 = 1:3:$ eine Nitroverb., $C_8H_8NO_2Br$, Smp. 65°, erhalten. Daneben b noch ein flüssiges NO_2-Prod., das aber noch nicht untersucht ist. A entsteht auch eine Säure, $C_6H_3(CH_3)Br.COOH$, Smp. 175 schwer l., welche mit der Säure identisch ist, die aus der N Smp. 65°, bei der Oxydation erhalten wird. Durch trockene D Säure mit CaO wurde nachgewiesen, daß ihr die Struktur C_6H $(CH_3)_{[2]}Br_{[5]}$ zukommt. Mithin hat auch die Nitroverb., Smp.

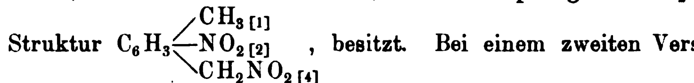


Struktur [CCH₂NO₂, HC, CCH₃, BrC, CH, CH]. Neben der Säure vom Smp. 175° b noch eine Säure, Smp. 135 bis 138°, die wahrscheinlich der Nitroverb. entspricht. — Das Br-p-Xylol, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(Br)_{[2]}(CH_3)_{[4]}$ sich bei der Nitrierung analog. Es entsteht eine flüssige NO_2-Verb. Letztere schm. bei 198 bis 200°.

M. Konowaloff und Sentschikowsky. Über die N des Tolyl-p-nitromethans [2]). — Um die Frage zu untersuchen Stellung die NO_2-Gruppe einnimmt, wenn sie in Verbb. eingefü welche schon eine NO_2-Gruppe in der Seitenkette enthalten



p-Tolylnitromethan, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2NO_{2[1]}\\CH_{3[4]}\end{smallmatrix}$, nitriert. Bei der E HNO_3, D. 1,505, bei — 10°, wurde ein Körper $C_6H_3(NO_2)(CH_2N$ Smp. 71 bis 72°, gut ausgebildete Täfelchen, erhalten. Da se bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die *2-Nitro-p-toluylsäure*, C_6H_3 liefert, so ist daraus zu schließen, daß die ursprüngliche NO_2-



Struktur $C_6H_3\begin{smallmatrix}CH_{3[1]}\\NO_{2[2]}\\CH_2NO_{2[4]}\end{smallmatrix}$, besitzt. Bei einem zweiten Vers dem mit größerer Menge gearbeitet und die Temperatur — 10° gehalten wurde, wurde, neben der eben beschriebenen N noch eine isomere, Smp. 58 bis 59°, isoliert, bei deren Oxyda



wie es scheint, die *Nitrotoluylsäure*, $C_6H_3\begin{smallmatrix}CH_{3[1]}\\NO_{2[4]}\\COOH_{[2]}\end{smallmatrix}$, bildet, w schließen wäre, daß dem p-Xylol, welches zur Darst. des p-T amins diente, etwas o-Xylol beigemengt war. Durch *Sn* und H sich die beiden Nitrogruppen zu Amidoverbb. reduzieren, welc hydrate, Sulfate usw. geben, die noch weiter untersucht wer ist durch diese Untersuchung bewiesen, daß die NO_2-Gr CH_2NO_2 in m-Stellung tritt. Wenn diese aber besetzt ist, so in die o-Stellung.

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 537—539. — [2]) Daselbst, S.

olleman. Einwirkung von Cyankalium auf ω-Nitrostyrol[1]).
elt man *ω-Nitrostyrol*, dessen Darst. genau beschrieben wird,
ıg. in der Kälte mit KCN, so bildet sich wahrscheinlich zunächst
des *α-Cyan-ω-nitrophenyläthans*, $C_6H_5 . CH(CN) . CH : NO_2K$,
m aber sofort zwei Moll. unter Austritt von HCN zum *K-Salz*
Dinitro-αβ-diphenyl-β-butans zusammentreten. Letzteres, NO_2
$C_6H_5) . C(C_6H_5)(CN) . CH_2 . NO_2$, wird beim Ansäuern mit
in zwei stereoisomeren, racemischen Modifikationen erhalten.
). bildet nach umständlicher Reinigung schöne Kristalle vom
° (Gasentw.), wl. in A., Ä., Bzl., l. in Aceton. Die *β-Verb.* ist
reinigen, durchweg leichter l. und schm., je nach der Art des
bei 180 bis 215° (Zers.). Beide Verbb. red. ammoniakalische
ıon in der Kälte, geben beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 155 bis
)H, NH_3, CO_2 und *s-Diphenylbernsteinsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$, mit
H schon beim Stehen in der Kälte HCN und *Nitroacetophenon*,
Smp. 105,5°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer
e die α-Verb. nur Benzoësäure. *Fa.*

ıllach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.
dlung.) Über das Verhalten der Nitrite einiger cyklischer
serstoffe. [Mitbearbeitet von Erich Beschke][2]). — In
handlung[3]) ist der Nachweis geführt, daß Verbb. des Typus
R salpetrige Säure anlagern unter Bildung von Nitriten
R
, aus denen leicht Nitroverbb. $RHC : C(NO_2)R$ erhältlich

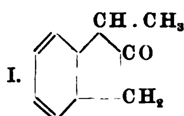
sich bei gemäßigter Reduktion in gesättigte Oxime
. NOH . R und weiter in gesättigte Ketone umwandeln
. hat nun gefunden, daß für cyklische Verbb. vom Typus
R, wie er z. B. im *Inden* und *Methylinden* vorliegt, ein ähn-

alten gilt. *Indennitrit* wurde nach der üblichen Methode
v. von N_2O_3 auf in P. Ä. gelöstes Inden in einer Ausbeute
oz. erhalten. Durch Einw. von alkoh. KOH oder Acetyl-
das Nitrit wurde kein Nitroinden erhalten. Letztere Verb.
ich, wenn man die Mutterlaugen der Nitritdarst. nach dem
Verdunsten mit Wasserdampf behandelt oder das Nitrit in
von 1 g mit Wasserdampf destilliert. *Nitroinden*, $C_9H_7NO_2$,
alle, Smp. 141° (aus Eisessig), läßt sich durch Reduktion mit
isessig unter Kühlung in ein Oxim und durch darauf folgende
g mit verd. H_2SO_4 in *β-Hydrindon*, Smp. 58°, überführen,
sein Oxim, Smp. 152°, und Semicarbazon, Smp. 203 bis 205°,
charakterisiert wurde. — Aus den Mutterlaugen der Methyl-
ochloridbereitung läßt sich in geringer Menge durch Dest.
dampf *Nitromethylinden* erhalten; besser jedoch, wenn man
ylinden in 4 ccm Eisessig mit 7 ccm A. löst und unter Küh-
$NaNO_2$ zufügt; gelbe, an der Luft schnell trübe werdende
Smp. 107 bis 108°. Der gleichen Reaktionsfolge wie Nitro-
worfen, entsteht als Endprod. ein Keton, $C_{10}H_{10}O$, Tafeln,

---

trav. chim. Pays-Bas **23**, 283–297. — [2]) Ann. Chem. **336**, 1—8.
st **332**, 305.

Smp. 62 bis 63° aus Methylalkohol, Semicarbazon, Smp. 195°, i offenbar *β-Methylhydrindon* (I.) vorliegt. Die beim Methylinde



machten Erfahrungen machen nun auch das halten des in bezug auf die $C(CH_3):CH$-G analog gebauten *Pinens* klar. Pinen verbinde mit NOCl und N_2O_3. Die letztere Verb. ist ebenso unbeständig wie Methylindennitrit und leicht in eine Nitroverb. $C_{10}H_{15}NO_2$ über, die aus der bei der N chloriddarst. abfallenden Lauge mit Wasserdampf als schweres, Öl isoliert werden konnte, aus dem durch Reduktion mit Zn un essig eine Base erhalten wurde, die ähnliche Eigenschaften aufwei die, welche aus dem auf anderem Wege gewonnenen Nitropro Pinen erhalten wird. S

Joh. Möller. Elektrochemische Reduktion einiger Nitro der Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe [1]). — Die Red geschah in saurer Lsg. mit Pb-Kathoden. Eine partielle Redukti Nitrogruppen trat in keinem Falle ein. *1,5-* und *1,8-Dinitronap* Smp. 214 bzw. 170°, lieferten *1,5-* und *1,8-Nathylendiamin*, Sm bis 190° bzw. 66 bis 67°. Nitronaphtylamine und Tetrahydronaph diamine konnten nicht erhalten werden. Analog lieferte *1, nitroanthrachinon 1,5-Diamidoanthrachinon*, *2-Nitrophenanthren 2-Amidophenanthrenchinon*, Smp. über 320°, *2,7-Dinitrophenan chinon 2,7-Diamidophenanthrenchinon*, Smp. über 315°.

Jakob Meisenheimer und Edmund Connerade. Zur N rung des Anthracens [2]). — *Anthracen*, in Eisessig suspendiert u 1 Mol. HNO_3 versetzt, gibt auf Zusatz von W. *Dihydronitroanth acetat*, C_6H_4–$CH(NO_2)$–C_6H_4–$CH(OCOCH_3)$, farblose Prismen, 120° (Zers.). Wird anstatt W. konz. HCl zugesetzt, so entsteht *Di nitroanthranylchlorid*, $C_{14}H_{10}Cl(NO_2)$, farblose Nadeln, Smp. Werden in die essigsaure Lsg. nitrose Dämpfe eingeleitet, so en *Dihydronitroanthranylnitrit*, $C_{14}H_{10}(ONO)(NO_2)$, farblose Nadeln, etwa 125° (Zers.). Gibt mit siedendem Bzl. *Nitroanthron*, C_6H_4–CH –C_6H_4–CO, Prismen, Smp. 135 bis 136°, mit siedendem Methyla *Dihydronitroanthranolmethyläther*, $C_{14}H_{10}(OCH_3)(NO_2)$, Smp. 180 Acetat (s. oben) gibt auf Zusatz eines Gemisches von Essigsäureanl und konz. H_2SO_4, ebenso beim Erwärmen mit NaOH *Nitroant* (s. unten), letzteres, in Chlf.-Lsg mit NO_2 behandelt, *Dihydrotr anthracen*, C_6H_4–$C(NO_2)_2$–C_6H_4–$CH(NO_2)$, farblose Prismen, Sm bis 140° (Zers.). Wird durch wäss. NaOH in *Dinitroanthracen* (s. und HNO_2 gespalten. — *Dihydronitroanthranylnitrat*, $C_{14}H_{10}$((NO_2), entsteht auf Zusatz von konz. HNO_3 zu einer gek Suspension von Anthracen in Chlf., Smp. 78 bis 79°, sehr leic setzlich. — Mit überschüssiger HNO_3 gibt Anthracen, in Ei suspendiert, *Dihydrotrinitroanthracen* (s. oben), *Nitroanthron* (s.

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 10, 199—202, 222—226; Ref. Chem. Cen I, 461—462. — [2]) Ann. Chem. 330, 133—184; vgl. JB. f. 1903, S. 117

hracen (s. unten) und etwas Anthrachinon. Das „*Hydro-*
itrit“ von Liebermann und Landshoff ist ein Gemisch
n ersteren Verbb. — Werden in *Dihydroanthranolmethyl-*
e oben), in Chlf. suspendiert, nitrose Dämpfe eingeleitet,
en ebenfalls Dihydrotrinitroanthracen und Nitroanthron. —
, in Eisessig suspendiert und mit einem Gemisch von konz.
igsäureanhydrid und Eisessig versetzt, gibt *Dinitroanthracen*,
$O_2)–C_6H_4–C(NO_2)$, gelbe Nadeln, Smp. 294°, identisch mit dem
soanthron“ früherer Autoren, und *Nitroanthracen*, $C_{14}H_9(NO_2)$,
ln, Smp. 145 bis 146°. Letzteres liefert bei der Reduktion
und HCl *9-Aminoanthracen (Mesoanthramin)*, braune Kri-
p. 145 bis 150°, bei der Reduktion mit Sn und Eisessig
itze *Anthranol*, nicht „*Nitrosohydranthron*“, wie Lieber-
Lindemann angeben. — *Dinitroanthracen* wird am besten
durch Digerieren von Dihydrotrinitroanthracen mit verd.
e (s. oben). Es läßt sich durch CH_3OH und NaOBr in
nthrondimethylacetal, Smp. 139°, überführen. — *Dihydro-*
racen, $C_6H_4–CH(NO_2)–C_6H_4–CH(NO_2)$, von Liebermann
emann „*Untersalpetersäureanthracen*“ genannt, erhält man
sten aus in Chlf. suspendiertem Anthracen und flüssigem NO_2.
tersäureanthracen“, welches Liebermann und Lindemann
zu isolieren suchten, ist identisch mit dem hypothetischen
roanthranol (s. oben), $C_{14}H_{10}(OH)(NO_2)$. — Die Nitrierung des
ylanthracens, in Eisessig suspendiert, liefert *Dihydrotrinitro-*
cen, $C_6H_4–C(NO_2)_2–C_6H_4–C(C_2H_5)(NO_2)$, farblose Prismen,
(Zers.), auch aus *Nitroäthylanthracen* und NO_2 zu erhalten,
ronitroäthylanthranol, $C_6H_4–CH(NO_2)–C_6H_4–C(C_2H_5)OH$,
ismen, Smp. 166° (Zers.). Die alkalische Lsg. des letzteren
Cl *Nitroäthylanthracen*, $C_{14}H_8(C_2H_5)(NO_2)$, von Liebermann
emann „*Nitrosoäthylanthron*“ genannt, gelbe Prismen, Smp.
alkoh. Lsg. gibt dagegen mit NH_4Cl und Zn-Staub *Amino-*
cen, $C_{14}H_8(C_2H_5)(NH_2)$, gelbgrüne, leicht zersetzliche Nadeln,
cetylderivats (gelbliche Nadeln) 259 bis 260°. Als weiteres
Nitrierung des Dihydroäthylanthracens (s. oben) entsteht
nthron, $C_6H_4–CO–C_6H_4–C(C_2H_5)(NO_2)$, farblose Kristalle,
— Zur Darst. des *Nitroanthrons*, $C_6H_4–CO–C_6H_4–CH(NO_2)$,
von Perkin und Mackenzie angegebene Methode etwas
. Farblos, Smp. 148°. Wird seine Lsg. in NaOH mit
esäuert, so fällt *Isonitroanthron*, wahrscheinlich $C_6H_4–CO$
$N(OH)=O$, aus, scharlachrote Nadeln, Smp. unscharf. Geht
ng mit W. oder Säuren wieder in das isomere Nitroanthron

Fa.

Sulfin-, Sulfosäuren.

Elmer P. Kohler und Marie Reimer. Einige Additions von Sulfinsäuren [1]). — Sulfinsäuren treten mehr oder weniger Aldehyden, Δ-1,2-ungesättigten Säuren und Δ-1,2-ungesättigte zusammen. Mit gesättigten Ketonen konnten keine Addit gewonnen werden. Die bei der Vereinigung mit Aldehyden den 1,1-Oxysulfone sind sehr unbeständig, und zwar verlier Aldehyd beim Stehen an der Luft, während die Sulfinsäure diert. In Lsgg. dissoziieren sie sich schnell in ihre Bestand Vereinigung mit den oben genannten Säuren und Ketonen Sulfongruppe in β-Stellung. Es resultieren beständige, gut kri Körper, welche zur Erkennung kleiner Ketonmengen diene Durch Alkali werden sie leicht aufgespalten. Ketone mit zwei Bindungen in α,β-Stellung vereinigen sich nur in der Kälte Sulfinsäure. Ketone, die nach Thiele ein „konjugiertes S nachbarter Doppelbindungen" enthalten, addieren die Sulfo β-Stellung. Die Beobachtung, daß unsymmetrische Dihalog aliphatischer Kohlenwasserstoffe symmetrische Disulfone ge suchen Vff. durch Annahme der intermediären Bildung eines un Sulfons zu erklären, doch gelang es nicht, dasselbe zu iso I. *Addition von p-Toluolsulfinsäure an aliphatische Aldehyde.* *sulfonäthanol*, $CH_3.CH(OH)(SO_2C_7H_7)$. Dicke Platten. Beim zersetzlich. — *1-p-Tolylsulfon-3-methylpropanol*, $(CH_3)_2.CH$ $(SO_2C_7H_7)$. Aus Ä. in farblosen Nadeln. An der Luft unbes *1-p-Tolylsulfonheptanol*, $CH_3(CH_2)_5CH(OH)(SO_2C_7H_7)$. Fei beim Erhitzen zersetzliche Nadeln. — II. *Addition von p-T säure an aromatische Aldehyde. 1-p-Tolylsulfon-1-m-nitrophen* $m\text{-}NO_2.C_6H_4.CH(OH)(SO_2C_7H_7)$. Smp. 110°. Zers. sich bei mit W. — *1-p-Tolylsulfon-1-p-nitromethanol*, $p\text{-}NO_2.C_6H_4$ $(SO_2C_7H_7)$. Smp. 116°. — Beim Lösen in kaltem Essigsäur erhält man das *Acetal des Nitrobenzaldehyds*, $NO_2.C_6H_4.CH(O$ Smp. 126,5°. — III. *Addition von p-Toluolsulfinsäure an Zi* *Monosulfon*, $C_6H_5.CH(SO_2C_7H_7).CH_2.CHO$. Smp. 78°. D tution wird nachgewiesen. — *Disulfon*, $C_6H_5CH(SO_2C_7$ $.CH(OH)(SO_2C_7H_7)$. Smp. 126°. — IV. *Addition von Sulfir 1,2-ungesättigte Säuren. β-p-Tolylsulfonhydrozimtsäure*, $(SO_2C_7H_7).CH_2.COOH$. Smp. 197 bis 198°. Es wird nac daß die Sulfongruppe in β-Stellung steht. Das Na-Salz, Ca- Salz, sowie der Methylester werden dargestellt. — *β-Phenylsu zimtsäure*, $C_6H_5CH(SO_2C_6H_5).CH_2.COOH$. Smp. 173°. Äthylester werden dargestellt. — *β-p-Tolylsulfonpr* $(C_7H_7SO_2)CH_2.CH_2COOH$. Gebildet aus Tolylsulfonsäure u säure unter CO_2-Entw. Maleïnsäure gab dasselbe Prod., doch Fällen wurde keine reine Substanz erhalten. Der gesuch konnte rein aus β-Jodpropionsäure und dem Na-Salz von T

[1]) Amer. Chem. J. 31, 163—184.

n werden. — *p-Tolylsulfonbrenzweinsäure*, $(CH_3)(CH_2$ $C_7H_7)(COOH)$. Aus Citraconsäure und p-Toluolsulfin- 69 bis 171°. — V. *Addition von p-Toluolsulfinsäure an one. Additionsprod. von p-Toluolsulfinsäure an Benzal-* $CH(SO_2C_7H_7)CH_2.CO.CH_3$. Beim Lösen in warmer itt Spaltung in Chlf. und β-p-Tolylsulfonhydrozimtsäure handeln mit Phenylhydrazin liefert die Substanz das *salz der p-Toluolsulfinsäure* (Smp. 160 bis 165°), das Benzalacetons und 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazolin. — *von p-Toluolsulfinsäure und Dibenzalaceton*, $C_6H_5.CH$ $_2.CO.CH:CH.C_6H_5$. Smp. 189°. — *Additionsprod. von äure und Benzalacetophenon*, $C_{22}H_{20}SO_3$. Smp. 169 bis *onsprod. von p-Toluolsulfinsäure und Cinnamylidenaceton*, $CH(SO_2C_7H_7).CH_2.CO.CH_3$. Smp. 125 bis 126°. — *von p-Toluolsulfinsäure und Cinnamylidenacetophenon*, $.CH(SO_2C_7H_7).CH_2.CO.C_6H_5$. Smp. 145°. *Ba.*

k Daniel Chattaway. Stickstoffchloride, welche zwei am Stickstoff gebunden enthalten[1]). — Es sind wenig Klasse dargestellt worden, von denen am besten die rimären Alkylamine untersucht sind. Beständige, gut Verbb. von der allgemeinen Formel $R.SO_2.NCl_2$ wer- lfonamiden erhalten; einige von ihnen sind schon von r und Bradley[2]) beschrieben worden. Sie werden sehr indem man die Sulfonamide in einer Chlorkalklsg. auf- säure zusetzt, worauf sie in kristallinischer Form aus- Dichloraminosulfonamide werden durch W., selbst beim leicht hydrolysiert. Sie sind in Alkalien l., indem sie ochlorsulfonamide liefern, die aus W. umkristallisiert . Mit HCl, HJ und A. reagieren sie sehr energisch, ulfonamide regenerieren und Cl, J oder Äthylhypochlorit schnellen Erhitzen werden die Dichlorsulfonamide unter on zers., während die Tetrachlordisulfonamide mit großer odieren. Die letzteren Verbb. sind bis jetzt die einzigen dargestellten, welche in einer Weise explodieren, die NCl_3 selbst ähnlich ist. Diese Verbb. werden, ebenso wie lamide und die entsprechenden Br-Derivate, jetzt weiter sie sehr reaktionsfähig sind und großen Wert für orga- n versprechen. Übrigens lassen sich die Dichlorsulfon- darstellen, kristallisieren und untersuchen, daß von ihnen chung der Sulfonsäuren ausgiebiger Gebrauch gemacht Es werden folgende Verbb. beschrieben: *Benzolsulfon-* $H_5SO_2.NCl_2$, farblose Tafeln, Smp. 76°; *p-Toluolsulfon-* nge, vierseitige Prismen, Smp. 83°[3]); *o-Toluolsulfon-* $I_3.C_6H_4.SO_2.NCl_2$, farblose Tafeln, Smp. 33°; *m-Nitro- loramid*, $NO_2.C_6H_4.SO_2.NCl_2$, schwach gelbe, sechsseitige 1°; *o-Nitrotoluol-p-sulfondichloramid*, $CH_3.C_6H_3(NO_2)SO_2$, blaßgelbe, vierseitige Prismen, Smp. 101°; *Benzol-m-di-*

---

ews 90, 31—32. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 431; JB. f. 1896, astle, Keiser u. Bradley, loc. cit.

sulfontetrachloramid, $C_6H_4(SO_2.NCl_2)_2$, farblose Rhomben, Smp. *Naphtalin-1-sulfondichloramid*, $C_{10}H_7.SO_2.NCl_2$, schwach gelbe T Smp. 91°; *Naphtalin-2-sulfondichloramid*, farblose Tafeln, Smp *Naphtalin-2,7-disulfontetrachloramid*, $C_{10}H_6(SO_2.NCl_2)_2$, Büsch farblosen Pyramiden, Smp. 165°; *Anthrachinon-2-sulfondichlo* $C_{14}H_7O_2.SO_2.NCl_2$, gelbe Tafeln, Smp. 177°.

Frederick Daniel Chattaway. Sulfonchloralkylamide[1] Während der Untersuchung der N-Halogenderivate der Sulfon wurde eine große Anzahl von Verbb., welche verschiedene M Äthyl- und Benzylderivate der Sulfonamide enthalten, dargestellt. Sulfonalkylamide werden leicht durch eine Lsg. von *HClO* in di sprechenden Chloramide verwandelt, nach der Rk.: RSO_2. $+ HOCl = RSO_2.NClR_1 + H_2O$. Diejenigen Verbb., welche die M und Äthylgruppen enthalten, sind verhältnismäßig beständig, wä diejenigen, in denen die Benzylgruppe vorhanden ist, nach e Stunden zerfallen; sogar beim Stehen in trockener Luft werden *HCl* freigemacht, während ein scharfer Geruch, demjenigen des aldehyds ähnlich, auftritt. Wenn sie schnell erhitzt werden, ze sich alle unter Gasentw., aber ohne Explosion. Sie sind, wie die S dichloramide, sehr reaktionsfähig und versprechen, von großem für die Synthese der sekundären Amine, welche verschiedene gruppen enthalten, zu werden. Folgende Verbb. sind typische Be für eine lange Reihe von vom Vf. dargestellten Substanzen. *B sulfonchlormethylamid*, $C_6H_5SO_2.NCl.CH_3$, farblose kurze Rho Smp. 81°; *Benzolsulfonchloräthylamid*, $C_6H_5SO_2.NCl.C_2H_5$, fa Tafeln, Smp. 52°; *Benzolsulfonchlorbenzylamid*, $C_6H_5.SO_2.NCl.CH_2$ farblose dünne Prismen, Smp. 109°; *p-Toluolsulfonchlormethy* $CH_3.C_6H_4.SO_2.NCl.CH_3$, farblose Prismen, Smp. 82°; *m-Nitrol sulfonchlormethylamid*, $NO_2.C_6H_4.SO_2.NCl.CH_3$, blaßgelbe vier Tafeln, Smp. 136°; *α-Naphtalinsulfonchlormethylamid*, $C_{10}H_7.SO$ $.CH_3$, farblose sechsseitige Prismen, Smp. 78°; *α-Naphtalinsulfon benzylamid*, $C_{10}H_7.SO_2.NCl.CH_2.C_6H_5$, sehr schwach gelb ge Prismen, Smp. 94°; *β-Naphtalinsulfonchlormethylamid*, farblose Pr Smp. 91°; *β-Naphtalinsulfonchlormethylamid*, farblose Prismen, 91°; *β-Naphtalinsulfonchlorpropylamid*, $C_{10}H_7.SO_2.NCl.C_3H_7$, fa Tafeln, Smp. 86°.

Otto C. Billeter. Über die Einwirkung von cyansaurem auf Säurechloride[2]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen üb Einw. von cyansaurem Silber auf Säurechloride[3]) stellte Vf. das *B sulfonylisocyanat*, $C_6H_5-SO_2-N=CO$, dar durch Erhitzen von B sulfochlorid mit cyansaurem Silber auf 140°. Farblose, beweglic $D._4^{19} = 1,369$, Sdp.$_9$ 129,6°, Sdp.$_{13,5}$ 139,4°, zers. sich mit W. i und Benzolsulfamid, gibt mit HJ ein Additionsprod. $C_6H_5-SO_2-$ .HJ und mit $AlCl_3$ in Ggw. von Bzl. Benzoylbenzolsulfamid un phenylsulfon. *Benzolsulfonylurethan*, $C_6H_5-SO_2-NH-CO-OC_2H$ dem Cyanat und A., kleine Täfelchen, ll. in sd. A. und Ä. *Na* $C_6H_5-SO_2-N(Na)-CO-OC_2H_5$, kristallinischer Niederschlag. *B*

[1]) Chem. News 90, 278. — [2]) Ber. 37, 690—696. — [3]) Ber. 36, JB. f. 1903, S. 1084.

nsäure-Phenylester, C_6H_5–SO_2–NH–CO–OC_6H_5, aus dem enol, weiße Masse, ll. in A., Ä. und sd. W., Smp. 123°. *arnstoff*, $C_7H_8N_2O_3S$, aus dem Cyanat in äth. Lsg. mit $_3$-Gas, verfilzte, haarfeine Nädelchen, Smp. 167,4°. *enzolsulfonylharnstoff*, C_6H_5–SO_2–NH–CO–NH–C_6H_5, t und Anilin, kristallinisches Pulver, ll. in A. und in np. 158,4°. *N.N-Äthylphenyl-N'-benzolsulfonylharnstoff*, –CO–N(–C_6H_5, –C_2H_5), aus dem Cyanat und Äthyl- seideglänzende Nädelchen, ll. in A. und sd. W., schwer 123,2°. *N-Acetyl-N'-benzolsulfonylharnstoff*, C_6H_5–SO_2 $COCH_3$, aus dem Cyanat und Acetamid, Täfelchen, ll. in Smp. 155 bis 156°. *N-Benzoyl-N'-benzolsulfonylharnstoff*, –CO–$NHCOC_6H_5$, aus dem Cyanat und Benzamid, ver- nzende, feine Nädelchen, Smp. 208°. *N.N'-Dibenzol- f*, CO(NH–SO_2–C_6H_5)$_2$, aus dem Cyanat und Benzol- tige, centimeterlange, farblose Prismen, sll. in A., wl. in . 159°. *Wt.*

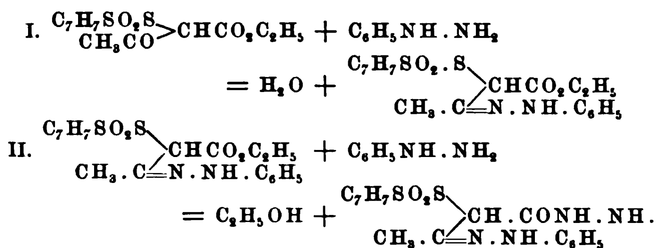
arge und Léon Givaudan in Genf. Verfahren zur Trennung von o- und p-Toluolsulfamid. [D. R.-P. — Die *Sulfamide* werden aus ihrer ätzalkalischen Lsg. Ammoniumsalze (z. B. NH_4Cl-Abfallauge) vollständig t ausgefällt. Man erzielt eine bessere Ausbeute an reinen bei der Anwendung von Säuren. *Oett.*

e vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Darstellung von chlorierten Benzylsulfosäuren. [D. R.-P. — Durch Behandlung der Benzylsulfosäure oder deren hlor in wäss. Lsg. erhält man kernsubstituierte *Chlor- n.* Die auf diese Weise leicht erhaltenen Prodd. sind Gewinnung von Farbstoffen. *Oett.*

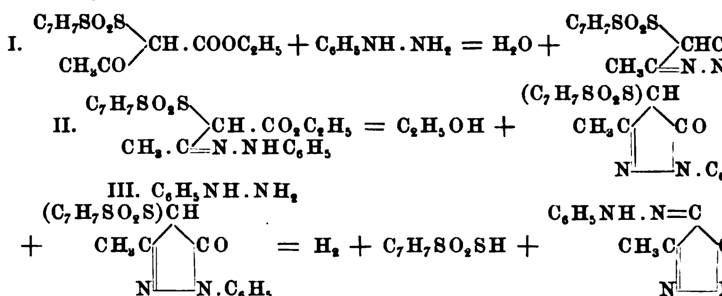
öger und Franz Volkmer. Über die Einwirkung von auf arylthiosulfonierte Acetessigester[3]). — Schon vor n haben J. Tröger und E. Ewers[4]) gezeigt, daß sich n α-Chloracetessigester durch den RSO_2-Rest nicht er- gegen aber gibt merkwürdigerweise der $RSO_2.S$-Rest den Acetessigester sehr beständige Verbb. Diese aryl- Acetessigester erhält man sehr leicht und in guter Aus- an die alkoh. Lsg. des arylthiosulfonsauren Alkalisalzes oracetessigester kurze Zeit auf dem Wasserbade er- r Geruch nach Chloracetessigester verschwindet, vom triert, das alkoh. Filtrat einengt und das zurückbleibende gsam kristallisieren läßt. Jetzt beschreiben die Vff. eine Ester und die Prodd., welche bei der Einw. von Phenyl- ese Verbb. entstehen. — *p-Tolylthiosulfonacetessigsäure-* $_7SO_2S.(CH_3CO)CHCO_2C_2H_5$, schon früher dargestellt, handelt man die äth. Lsg. dieses Esters mit Phenyl- ntstehen Kristalle, Smp. 156,5 bis 157°, die aber noch A. oder Ä. enthalten, welche erst beim Trocknen auf 100°

25, 1647. — [3]) Daselbst, S. 21. — [4]) J. pr. Chem. [2] 70, rch. Pharm. 238, 309.

während eines Tages weggehen. Smp. nach dem Trocknen 159 bis Diese Verb. ist das *Phenylhydrazon des p-Tolylthiosulfonacetessig hydrazids*, $C_{23}H_{24}N_4S_2O_3$, das folgendermaßen entstanden ist:



Aus W. kristallisiert es in weißen Blättchen, Smp. 163 bis 164 alkoh. Lsg. entsteht aus Phenylhydrazin und p-Tolylthiosulfonace ester das schon von mehreren Forschern dargestellte *Phenyl pyrazolonketophenylhydrazon*, $C_{16}H_{14}N_4O$, Smp. 156°, das sich folg maßen gebildet haben muß:



Derselbe Körper entsteht auch bei der Einw. von Phenylhydraz p-Tolylthiosulfonacetessigester in essigsaurer Lsg. Das oben besch Säurehydrazid geht nicht, trotz vieler Versuche, in das Pyrazolon über. — *o-Tolylthiosulfonacetessigsäureäthylester*, $C_7H_7 . SO_2S . (C$ $CH . CO_2C_2H_5$, dickes Öl. Ebenso wie der vorige Ester gibt Phenylhydrazin in alkohol. Lsg. das *Phenylmethylpyrazolonketo hydrazon*, $C_{16}H_{14}N_4O$, Smp. 155 bis 156°, in äth. Lsg. aber ein *Hy* $C_{23}H_{24}N_4S_2O_3$, Smp. 145 bis 146° (unter Zers.). — Aus ben sulfonsaurem K und α-Chloracetessigester wurde der *Benzolthic acetessigester*, Smp. 55°, erhalten. In alkoh. Lsg. gibt er mit hydrazin das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, $C_{16}H$ Smp. 156°, in äther. Lsg. aber das *Phenylhydrazon des Phenylthic acetessigsäurehydrazids*, $C_{22}H_{22}S_2O_3N_4$, Smp. 134 bis 135°. — β-naphtalinthiosulfonsaurem Salz und α-Monochloracetessigester der *β-Naphtylthiosulfonacetessigester*, Smp. 82°, erhalten. In alko gibt er mit Phenylhydrazin das schon mehrfach erwähnte Py Smp. 155 bis 156°, in äth. Lsg. aber das *Phenylhydrazon von β-N thiosulfonacetessigsäurehydrazid*, $C_{26}H_{24}S_2O_3N_4$, Smp. 156 bis 1 Analog wurde der *α-Naphtylthiosulfonacetessigester*, Smp. 90°, e der in alkoh. Lsg. wiederum das Pyrazolon, Smp. 156°, in ät das *Hydrazid*, $C_{26}H_{24}S_2O_3N$, Smp. 139 bis 140°, liefert. — 1,3,

Na (aus 1, 3, 4-xylolsulfinsaurem Na und präzipitiertem
bt mit α-Monochloracetessigester den *1, 3, 4-(m-)Xylyl-*
igester, $C_{14}H_{18}S_2O_5$, Öl. In alkoh. Lsg. gibt er das
156°, in äth. aber das *Hydrazid*, $C_{24}H_{26}N_4S_2O_3$, Smp.
rs.). — Aus p-chlorbenzolthiosulfonsaurem Na und
essigester entsteht der *p-Chlorphenylthiosulfonacetessig-*
$O_2S.CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$, Smp. 56 bis 57°. In alkoh.
Phenylhydrazin das schon mehrfach erwähnte Hydrazon,
th. Lsg. aber das entsprechende *Hydrazid*,



1°. — Analog wurde der *p-Bromphenylthiosulfonacetessig-*
$_2O_5$, Smp. 70 bis 71°, dargestellt. Gibt in äther. Lsg. das
Iydrazid, $C_{22}H_{21}BrS_2O_3N_4$, Smp. 168 bis 169° (unter
rsuche in alkoh. Lsg. fehlte es an Material. — Auf die-
der *p-Jodphenylthiosulfonacetessigester*, $C_{12}H_{13}J.S_2O_5$,
°, erhalten. In alkoh. Lsg. gibt er das Hydrazon, Smp.
g. das entsprechende *Hydrazid*, $C_{22}H_{21}JS_2O_3N_4$, Smp. 167
ers.). — Ähnlich entsteht der *p-Anisolthiosulfonacetessig-*
$)_6$, dickes Öl, der in äth. Lsg. das hinzugehörige *Hydrazid*,
Smp. 135 bis 136° (unter Zers.), gibt. Für Versuche
s Material nicht aus. — Im Anhang werden einige neue
ure Salze beschrieben, die durch Erhitzen der konz. wäss.
uren Salze mit frisch gefälltem S während etwa 1 Tages
nme erhalten wurden. Zu ihrer Charakterisierung eignen
istallisierenden p-Phenylendiaminsalze. Diese arylthio-
ze sind: *p-brombenzolthiosulfonsaures Na*, $C_6H_4BrSO_2SNa$,
Phenylendiamin das Salz $[C_6H_4Br.SO_2.SH.(NH_2)]_2C_6H_4$,
p-anisylthiosulfonsaures Na, $C_6H_4(OCH_3)SO_2SNa$, gibt
ylendiamin das Salz $[C_6H_4(OCH_3)SO_2.SH.NH_2]_2C_6H_4$,
4-m-xylylthiosulfonsaures Na, $C_6H_3(CH_3)_2SO_2SNa$, und
ylendiaminsalz, $[C_6H_3(CH_3)_2SO_2SH.NH_2]_2C_6H_4$, Smp.
urde auch das *p-Phenylendiaminsalz der p-Jodbenzolthio-*
p. 155 bis 156°, erhalten. Wegen ihrer sehr nahe bei-
den Smpp. konnten diese Salze zur Unterscheidung der
nsäuren nicht benutzt werden. *Lw.*

Aminoderivate.

atier und J. B. Senderens. Direkte Hydrierung des
ese des Cyklohexylamins und von zwei anderen neuen
Wenn man Anilindämpfe mit einem Überschuß von H
rhitztes Ni leitet, so beobachtet man starke Gasabsorption
v., und es kondensiert sich eine ziemlich farblose Fl.,
puren von Anilin enthält: 1. Cyklohexylamin, $C_6H_{11}NH_2$,
lamin, $(C_6H_{11})_2NH$, 3. Cyklohexylanilin, $C_6H_5NHC_6H_{11}$.

---

rend. **138**, 457—460.

Die drei Körper werden durch Fraktionierung bei vermindertem getrennt. — *Cyklohexylamin.* Farblose Fl. vom Sdp. 134°. Abso CO_2 unter Bildung eines Carbonats und hat stark alkalische schaften. — *Dicyklohexylamin* bildet sich aus dem Cyklohexy unter NH_3-Austritt. Sdp. 250° unter Zers. (bei 30 mm 145°). beim Abkühlen Kristalle, die bei etwa 20° schm. Löst sich we W., stark in A., Ä. Bzl. Bildet mit HCl ein gut kristallisiertes hydrat. — *Cyklohexylanilin.* Entsteht durch teilweise Zers. des vo Schwach gelbliche Fl. Sdp. 275° unter Zers. (bei 30 mm 171°). in der Kälte Kristalle, die erst über 10° schm. Seine physikali Eigenschaften entsprechen seiner Mittelstellung zwischen Dicyklo amin und Diphenylamin. Es gibt verschiedene charakteristische rkk. — Es gelingt, durch Hydrierung des Diphenylamins zwischen und 200° Cyklohexylanilin und Dicyklohexylamin darzustellen.

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Direkte Hydrierun Homologen des Anilins[1]). — Vff. wenden ihre Hydrierungsmeth auf die Homologen des Anilins an. Bei den Substitutionsprod Aminwasserstoffatome traten die beim Anilin beobachteten K kationen nicht ein, es traten lediglich 6 H-Atome in den Benzolri *Cyklohexyläthylamin*, $C_6H_{11}.NH.C_2H_5$, Sdp. 164°. — *Cyklohexyldi amin*, $C_6H_{11}.N(C_2H_5)_2$, Sdp. 193°. — *Cyklohexyldimethylamin*, $.N(CH_3)_2$, Sdp. 165°. — Beim Methylanilin gelang die Hydri schlecht. — Bei den Substitutionsprodd. der Ringwasserstoffatome ein dem Anilin analoges Verhalten beobachtet. Aus Metatoluidin w beim Arbeiten unter 200° drei verschiedene Prodd. dargestellt: erste, welches unter gewöhnlichem Druck bei 150° siedet, ist *hydro-m-toluidin*, $CH_3.C_6H_{10}.NH_2$. Die beiden anderen destil unter 20 mm Druck bei 145° und 175° und sind zweifellos *Di cyklohexylamin* und *Methocyklohexylanilin.* Die Hydrierung war hier, ebenso wie bei den anderen Toluidinen und Xylidinen Schwierigkeiten verknüpft.

Clarence Smith. Untersuchungen in der Tetrahydronaph reihe. 2. Teil. Halogenderivate von ar-Tetrahydro-β-naphtylamin Der aromatische Charakter des amidohaltigen Ringes im ar-Tetrah β-naphtylamin zeigt sich auch im Verhalten gegenüber Halog Während bei nicht hydrierten β-Naphtylaminderivaten nur das α-H- durch Halogen ersetzt wird, entstehen bei der Bromierung von A ar-tetrahydro-β-naphtylamin zwei *isomere Acetylbrom-ar-tetrah β-naphtylamine*, $C_{12}H_{14}ONBr$, von denen das eine farblose oktaëd Kristalle bildet, Smp. 125,5°, wl. in P. Ä. oder kaltem A., ziemlich w. A., w. Eisessig oder Essigester, Ausbeute 82 Proz.; die isomere (Ausbeute 12 Proz.) bildet farblose Nadeln, Smp. 151°, sll. in Essig Aceton, Essigester oder A., ziemlich l. in P. Ä. Die durch Hydr daraus gewonnenen Basen, *isomere Brom-ar-tetrahydro-β-naphtyla* unterscheiden sich nur wenig voneinander, farblose Nadeln, Smp. und 52°, mäßig l. in P. Ä. oder w. W., ll. in den meisten Lösungsmi doch ist nur das eine Isomere mit Wasserdampf flüchtig.

[1]) Compt. rend. **138**, 1257—1259. — [2]) Siehe voranstehendes Refe [3]) Chem. Soc. J. **85**, 728—732.

ng und Reduktion wurde aus beiden dasselbe *1-Bromtetra-talin* erhalten, farbloses Öl, $Sdp._{764}$ 258 bis 259°, bzw. $Sdp._{758}$ 6°. Die 1-Stellung des Br ergab sich durch Vergleich mit den thetisch dargestellten Bromtetrahydronaphtalinen. *2-Brom-naphtalin* hat $Sdp._{758}$ 238 bis 239°. *A.*

ence Smith. Untersuchungen in der Tetrahydronaphtalin- Teil. Reaktion zwischen ar-Tetrahydro-*β*-naphtylamin und yd[1]). — Während Formaldehyd mit *β*-Naphthylamin haupt-aphtacridin liefert, zeigt sich der aromatische Charakter des dro-*β*-naphtylamins darin, daß es sich, wie die aromatischen it Formaldehyd zu einer Anhydrobase kondensiert, die dem nilin ganz analog ist und wie dieses in zwei verschiedenen Formen auftritt. *Methylen-ar-tetrahydro-β-naphtylamin A*, $CH_2)_3$, verfilzte Nadeln, Smp. 121°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Ä.; mit w. Eisessig blutrote Färbung; Mol.-Gew. in Bzl., ch bestimmt, 413 bis 401 (berechnet 477); die isomere Form *B*, Pulver, Smp. 164 bis 165° (nach vorhergehender Schwärzung), n Aceton, P.Ä., Bzl.; l. in w. A.; mit w. Eisessig blutrote Mol.-Gew. wahrscheinlich höher als von *A*. Beim Erwärmen itt Umwandlung in *A* ein, während umgekehrt in sd. A. die *B* übergeht. Durch Reduktion entsteht *Methyl-ar-tetra-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}.NH.CH_3$, stark brechende, ölige Fl., an ch bräunend, $Sdp._{210}$ 267,5°, ll. in organischen Lösungsmitteln, W.; besitzt schwach basische Eigenschaften, bildet ein Nitrat, rid und Nitrosamin. *A.*

ert Thomas Morgan, Frances Mary Gore Mickleth- Herbert Ben Winfield. Untersuchung der Substitutions-on ar-Tetrahydro-*α*-naphtylamin; 4-Bromtetrahydro-*α*-naphtyl-ar-Tetrahydro-*α*-naphtylamin-4-sulfonsäure[2]). — Während ydro-*α*-naphtylamin im allgemeinen aromatischen Charakter rt es sich mehr dem *α*-Naphtylamin in der mangelnden Fähig-ildung stabiler Diazoaminoverbb. Anders verhalten sich die erten Derivate der tetrahydrierten Base. Durch Bromierung yldderivates wurde das schon bekannte *Acetylbromtetrahydro-min* erhalten und zu *4-Bromtetrahydro-α-naphtylamin* hydro-$_0H_{12}NBr$, Smp. 42°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ., schwach flüchtig mit Wasserdampf. Auch das Formyl-, und Benzoylderivat der bromierten Base wurden dargestellt. g des Br-Atoms ergab sich durch Diazotierung und Reduktion, Bromtetrahydronaphtalin, identisch mit der von Smith er-erb.[3]), gewonnen wurde. Zur Sicherung der Identität stellten aus beiden Verbb. *1-Bromdinitrotetrahydronaphtalin* her, eln und in Mischung 91°, während *2-Bromdinitrotetrahydro-* aus ar-Tetrahydro-*β*-naphtylamin gewonnen, bei 105 bis 106° bromierte Base gibt bei teilweiser Diazotierung *4′,4-Di-zo-1′-aminotetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{10}Br.N_2.NH.C_{10}H_{10}Br$, orangegelben Nadeln, zers. sich bei 190 bis 194°, fast unl.

m. Soc. J. 85, 732—736. — [2]) Daselbst, S. 736—758. — [3]) Siehe e Referat.

in A., Aceton oder Essigester; spaltet sich mit konz. HCl in die Ko-nenten, wobei die Diazoniumbase durch Kuppelung mit β-Napht *4-Bromtetrahydronaphtalin-1-azo-β-naphtol* (Smp. 215°), die Amin durch Überführung in *Benzoyl-4-bromtetrahydro-α-naphtylamin* 202°) nachgewiesen wurde. Weitere *Diazoamine* wurden aus der mierten Base dargestellt durch Kuppelung mit den Diazoverbb. vo o-, m-Nitranilin, 6-Aminocumarin und mit Diazobenzolsulfosäure. Gegensatz dazu bildet die nicht hydrierte Base, *4-Brom-α-naphtyl* nur Aminoazoverbb., sämtlich stark gefärbt und mit konz. H charakteristische Färbungen gebend. Dargestellt wurden solche der diazotierten Base selbst, mit diazotiertem 6-Aminocumarin, p o-Nitranilin und mit Diazobenzol-p-sulfosäure. Der letztere Farb *4-Brom-α-naphtylamin-2-azobenzol-4'-sulfosäure*, gibt bei Reduktio Sn und w. alkoh. HCl Sulfanilsäure und Naphtylen-1,2-di wobei letztere Verb. identifiziert wurde durch Bildung eines

$C_{10}H_6\langle N, N \rangle C_{14}H_8$ (Smp. 273°) mit Phenanthrenchinon und ebenso

ihr Diacetylderivat (Smp. 234°). — Die Sulfurierung von *ar-Tetrah α-naphtylamin* führte zu einer Aminosulfosäure, die nacheinand das Diazoderivat, Hydrazin, Tetrahydronaphtalinsulfosäure und entsprechende Sulfonchlorid und Sulfonanilid übergeführt w Andererseits wurde ar-Tetrahydro-α-naphtylamin diazotiert, die I gruppe durch die Sulfingruppe ersetzt, zur Sulfonsäure oxydiert *Tetrahydronaphtalin-1-sulfonchlorid* (Smp. 70,5°) und *Tetrah naphtalin-1-sulfonanilid* (Smp. 144 bis 145°) dargestellt. Beide V waren identisch mit den früher erhaltenen; daher ist die Aminosulfo *ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure*, $NH_2 . C_{10}H_{10} . SO_3H$, sie gibt mit diazotiertem p-Nitranilin ein Diazoamin, im Gegensat Naphtionsäure. Aus alledem folgt, daß die für die Naphtyla charakteristische Reaktionsfähigkeit des H-Atoms in o-Stellung NH_2-Gruppe durch Hydrierung des nicht substituierten Ringes ze wird. Auch die färbenden Eigenschaften der α-Naphtylaminazov werden durch die Hydrierung des nicht substituierten Ringes h gedrückt, wie am Beispiel der *α-Naphtylamin-4-azobenzol-4'-sulfo* und der entsprechenden Tetrahydroverb. gezeigt wird.

P. Lemoult. Experimentelle Untersuchungen über einige cyk Amine [1]). — Um die Abweichungen aufzuklären, welche die experim bestimmten Verbrennungswärmen von Aminen von den nach Formel [2]) des Vf. berechneten zeigen, werden zu den früheren einige thermochemische Versuche hinzugefügt. Die untersuchten stanzen sind: *Xylidin*, *Monoäthylanilin*, *Anisidin*, *α-Naphtyl β-Naphtylamin.* Bei diesen Körpern findet Vf. eine vorzügliche Übe stimmung zwischen den berechneten und den bestimmten Verbrenn wärmen. Er glaubt deshalb trotz der obigen, vorläufig unaufgekl Ungenauigkeiten seine Formel als genau ansehen zu dürfen.

H. O. Jones. Die Stereochemie des Stickstoffs [3]). (Vortrag der British Association, Section B, Cambridge Meeting 1904.) —

[1]) Compt. rend. 138, 1037—1039. — [2]) Daselbst, S. 902; dieser S. 125. — [3]) Chem. News 90, 193—194.

er den Stand der Kenntnisse und Anschauungen auf dem Ge-
Stereochemie des Stickstoffs. *A.*

nphrey Owen Jones und J. P. Millington. Die räumliche
ation dreiwertiger Stickstoffverbindungen [1]). — Die Versuche
daß drei verschiedene einwertige Gruppen, die an ein N-Atom
sind, dem Mol. keine optische Aktivität erteilen können. Die
hungen wurden ausgeführt am *Benzylphenylhydrazin-d-campher-*
$C_{23}H_{30}O_4N_2S = (C_6H_5)(C_7H_7)N(NH_2) . C_{10}H_{16}O_4S$, und am
lz der *Methyläthylanilinsulfosäure*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 . C_9H_{13}O_3NS$
Die erstere Verb. ist sehr wl. in W., Smp. 156 bis 157°,
2 proz. wässerig-alkoh. Lsg. 53 bis 54°. Die Methyläthylanilin-
e, aus Methyläthylanilin durch Erhitzen mit H_2SO_4 oder mit
onsäure erhalten, kristallisiert in farblosen Nadeln, Smp. 249
ll. in W., weniger l. in A. Das Ba-Salz hat 2 Moll. Kristall-
Das Brucinsalz ist in allen Lösungsmitteln wl., Smp. 60 bis 61°.
des wasserfreien Salzes ist 90°. *Fu.*

nphrey Owen Jones. Notiz über Verbindungen, die ein
risches Stickstoff- und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom ent-
— Die Untersuchung wurde ausgeführt an den Kondensations-
n Methyl-l-amylanilin mit Allyljodid und mit Benzyljodid. Das
yl-l-amylphenylammoniumjodid besitzt ein Drehungsvermögen
+ 1,5°, das sich nach dem Umkristallisieren des Salzes aus A.
in A. und 21,8° in Chlf. erhöhte. Offenbar durch Umwandlung
Isomeren in das andere ging das Drehungsvermögen der
Lsg. allmählich auf 3,1° zurück. Das gleichfalls rechtsdrehende
hyl-l-amylbenzylphenylammoniumjodid wird in ein d- und
rsulfonat umgewandelt. Das aus dem letzteren wieder erhaltene
ß sich in eine d- ($[\alpha]_D = 25,7°$ in A.) und eine l-Form
— 10° in A.) spalten. Auch hier gehen beide Isomeren in
ineinander über und ergeben ein Prod. mit $[\alpha]_D = + 2,6°$. *Fu.*

nphrey Owen Jones. Optisch aktive Stickstoffverbindungen.
Phenylbenzylmethylammoniumsalze [3]). — Von optisch aktiven
ne as.-C-Atom waren bislang nur die Phenylbenzylmethylallyl-
nsalze mit as. 5 wertigem N-Atom bekannt, ihre α- und β-Salze
einzigen wohldefinierten beständigen isomeren Formen dieser
Verbb. Die von Le Bel und von Hantzsch und Werner
ten Körper erwähnt Vf. nicht. Die vom Vf. untersuchte Spal-
Phenylbenzylmethyläthylammoniumverbb. ist von ihm schon
chrieben [4]). *i-Phenylbenzylmethyläthylammoniumjodid* wurde
schiedene Weisen dargestellt, aus kaltem A. umkristallisiert,
che Kristalle, Smp. 144 bis 145°. Durch Umsetzung mit den
n von d- und l-Camphersulfonaten und Umkristallisation aus
chung von Äthylacetat und Äthylal wurde *d-Phenylbenzyl-*
ylammonium-d-camphersulfonat in glänzenden, prismatischen
vom Smp. 180 bis 181° erhalten, $[M]_D$ 71°, und *l-Phenyl-*

roc. Cambridge Philos. Soc. 12, 489—492; Ref. Chem. Centr. 75, II,
Proc. Cambridge Philos. Soc. 12, 466—468; Ref. Chem. Centr. 75,
— [3]) Chem. Soc. J. 85, 223—234; Proc. Chem. Soc. 20, 6—7. —
Soc. J. 83, 1419; JB. f. 1903, S. 1180.

benzylmethyläthylammonium-l-camphersulfonat von gleichen Eigensc
und Smp., $[M]_D$ — 71,2°. Da das molekulare Drehungsvermög
d- und l-Camphersulfonationen + 51,7° bzw. — 51,6° beträgt, s
spricht den d- und l-Phenylbenzylmethyläthylammoniumionen ein
hung von + 19,3° bzw. — 19,6°; für d- und l-Phenylbenzylmethy
ammoniumionen ist $[M]_D$ + 166,4° bzw. — 159°. Daß der Ersa
Allylradikals durch das Äthylradikal einen so beträchtlichen
schied bedingt, ist sehr bemerkenswert. Durch Behandlung der Ca
sulfonatverbb. mit KJ in konz. wäss. Lsg. werden die *d- und l-P*
benzylmethyläthylammoniumjodide dargestellt von gleicher Krista
und gleichem Smp. wie das i-Jodid; $[M]_D$ etwa 30° bzw. — 30°.
den Jodiden wurde durch Digerieren einer alkoh. Lsg. derselbe
AgBr das *i- und l-Bromid* erhalten, beide aus A. in langen Pr
Smp. 155 bis 156°. Das l-Bromid zeigte für $[M]_D$ — 41,1°. –
Camphersulfonatverbb. behalten ihr Drehungsvermögen in wäss.,
alkoh. oder Äthylal-Lsg. für lange Zeit praktisch unverändert bei
Erhitzen der Lsgg., oberhalb 40° etwa, tritt dagegen Autoracemis
ein. Die Jodide erleiden in Chlf.-Lsg. selbst in der Kälte u
Dunkeln Racemisierung, allerdings ganz allmählich; bei gewöhn
Temperatur ist ihr Mol.-Gew. in dieser Lsg. nahezu normal. Zum
der Arbeit werden die kristallographischen Daten für die d-,
i-Jodide gegeben.

Alfred William Harvey. Bemerkung über Phenyldimethy
ammoniumverbindungen [1]). — Vf. veröffentlicht diese Untersuch
wegen einer inzwischen erschienenen Arbeit von H. O. Jones übe
gleichen Gegenstand [2]). Sie betreffen vergebliche Versuche, quat
Ammoniumverbb., die zwei gleiche Gruppen enthalten, in optisch
Komponenten zu spalten. *Phenyldimethylallylammoniumjodid*
aus Dimethylanilin und Allyljodid bereitet, kristallisiert aus Ace
großen, rosa Tafeln, Smp. 86 bis 88°. Das *d-Camphersulfonat* de
(feine farblose Nadeln, Smp. 156°) zeigte bei fraktionierter Kristalli
aus einem Gemisch von Essigester und Aceton stets nur die dem a
Anion entsprechende Drehung, ebenso auch bei Kristallisatio
Pyridin bei etwa 100° und bei fraktionierter Fällung durch Zusa
Essigester zu der Pyridinlsg. In Essigester ist es im Gegensatz
Angabe von Jones wl. (weniger als 8 Tle. in 5000 Tln. des sd. E
Die Endfraktion der Kristallisation aus Essigester und Aceton
in das *Pt-Salz* (Smp. 162 bis 165° unter Zers.) und dieses in das *C*
übergeführt: beide Salze waren in Lsg. gänzlich inaktiv.

Frederic Stanley Kipping und Arthur Henry Salway
räumliche Anordnung der mit dem dreiwertigen Stickstoffatom
bundenen Gruppen [3]). — Die gewöhnliche Erklärung der *Oximis*
durch „syn-“ und „anti-“Konfiguration setzt voraus, daß die 3 Va
des N nicht in einer Ebene liegen; dann müßten aber Verbb. NR
in enantiomorphen Isomeren vorkommen. Die bisherigen vergeb
Versuche zum Nachweis solcher Isomerien sind mit Salzen der
angestellt worden, in denen doch der N nicht mehr dreiwertig fu

---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 412—414. — [2]) Daselbst 83, 1400; JB. f.
S. 1180. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 438—455; vgl. JB. f. 1903, S. 1198 ff.

rlich kompensierte asymmetrische Säurechloride (d l-Ben-
chlorid) auf primäre oder sekundäre Basen (Methylanilin,
nylhydrazin, Benzylanilin) wirken. Dabei sollten 2 Paare
Amide entstehen: $dAdB + lAlB$ und $dAlB + lAdB$,
tive Isomere erhalten werden, wie es bei Anwendung
ensierter Basen mit asymmetrischem C (d l-Hydrindamin)
achtet wird. Bei den genannten Basen konnte jedoch in
omerie beobachtet werden; ebensowenig bei Einw. von
ylmethylacetylchlorid auf p-Toluidin oder auf Benzylanilin.
e, daß die N-Isomerie besonders leicht in schon an und
etrischen Moll. hervortreten müßte, wurde nun aktives
ylmethylacetylchlorid) mit aktiven Basen (d-Hydrindamin,
damin, l-Menthylamin, l-Phenyläthylamin) zur Rk. ge-
ch hier stets nur ein einheitliches Prod. erhalten wurde,
laß die 3 Radikale am dreiwertigen N mit diesem selbst
völlig symmetrisch gruppiert sind. Die Oximisomerie
rukturisomerie im Sinne der Formeln $\overset{R}{\underset{R'}{}}\!>C=N-OH$ und

ie zweite Formel enthält ein asymmetrisches C-Atom,

e also durch ein aktives Säurechlorid spaltbar sein oder
rlich kompensierten Säurechlorid 2 verschiedene d l-Verbb.
che zur Bestätigung dieser Annahme mit Benzoinoxim
nethylacetylchlorid führten nicht zum Ziel, weil die Rk.
Zers. verlief, obwohl, wie festgestellt wurde, Benzoinoxim
orid normal reagiert. Auch mit α-Benzaldoxim trat
Isomere Benzylmethylacetohydrindamide, $C_{19}H_{21}ON$:
ke, durchsichtige Prismen, Smpp. 110 bis 111° und 126°,
Methylalkohol, ziemlich ll. in Ä., sehr wl. in P.Ä. (vom
); 2. verfilzte Nadeln, Smp. 119,5°, weit weniger l. in
l. — *Benzylmethylacetomethylanilid*, glänzende durch-
n, Smp. 54 bis 55°, ll. in allen gewöhnlichen Lösungs-
zylmethylaceto-p-toluidid, konzentrisch gruppierte Nadeln,
n den meisten Lösungsmitteln, etwas schwerer in P.Ä.
is 40°. — *Benzylmethylacetobenzylanilid*, $C_{23}H_{23}NO$,
bare Prismen, Smp. 69 bis 70°, ll. in den meisten Lösungs-
Benzylmethylacetophenylhydrazid, große, durchsichtige,
nen, Smp. 116 bis 117°, ll. in Essigester. — *d-Benzyl-*
toluidid, große, flache, durchsichtige Prismen, Smp. 115
kaltem A. und in Essigester; $[\alpha]_D$ in A. + 167,6°, in
— *d-Benzylmethylacetobenzylanilid*, Smp. 69 bis 70° (wie
$[\alpha]_D$ in Chlf. + 8,8°, in Methylalkohol + 16°. — *d-Benzyl-*
enyläthylamid, schöne, lange, seidenartige Nadeln, Smp.
ssigester, Chlf., Methylalkohol, Ä., A., wl. in P.Ä.; $[\alpha]_D$
- *d-Benzylmethylaceto-l-methylhydrindamid*, lange, seiden-
Smp. 152°, ll. in w. Bzl., A., Chlf., Ä.; $[\alpha]_D$ in Chlf.
Benzylmethylaceto-l-menthylamid, lange Nadeln, Smp. 140°,
wöhnlichen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D$ in Chlf. + 7,5°. —
laceto-d-hydrindamid, lange, farblose Nadeln, Smp. 148
Methylalkohol, Chlf., Aceton, Essigester; ziemlich l. in

Ä., wl. in P.Ä.; $[\alpha]_D$ in Methylalkohol — 15,5°, in Chlf. + 6,
Benzoinoximbenzoat, $C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):N.O.CO.C_6H_5$,
chen, Smp. 165 bis 166°, ziemlich l. in Chlf. und Essigester, wl
und Bzl. — *Benzoylbenzoinoxim*, $C_6H_5.CH(O.CO.C_6H_5).C(C_6$
.OH, kugelige Kristallbüschel, Smp. 148°, ll. in den gewöhn
Lösungsmitteln. — *dl-Hydrindamin* konnte durch d-Benzylmethyl
chlorid gespalten werden; das schwerer l. Isomere ist in Methyla
linksdrehend und ein Derivat der d-Base, identisch mit dem ob
schriebenen d-Benzylmethylaceto-d-hydrindamid; die Mutterlauge
hielten das rechtsdrehende l-Hydrindamid; die Hydrolyse der Iso
zu den aktiven Basen selbst gelang nicht. Auch *dl-α-Phenyläth*
konnte auf demselben Wege gespalten werden.

E. Wedekind und F. Oberheide. Die Isomeriefrage in der
der asymmetrischen Tolylammoniumsalze. I. (XVI. Mitteilung üb
fünfwertige Stickstoffatom [1]). — Vf. hat früher [2]) gezeigt, daß das
der Ammoniumbase $N.C_6H_5.CH_3.C_2H_5.C_3H_5.OH$ in zwei
kationen erhalten werden kann, von denen die eine stabile un
stallisierte direkt aus Methyläthylanilin und Allyljodid entsteht, w
aus Allyläthylanilin und Jodmethyl bzw. Allylmethylanilin und Jo
labile amorphe Prodd. entstehen, die durch mechanische Einflüs
durch Kristallisieren aus Chlf. sich in das gleiche kristallinisch
verwandeln lassen. Die Chloroplatinate der 3 Kombinationen
identisch. Die Existenzbedingungen für stabile Isomere wie i
Benzylallylmethylphenylammonium waren also in diesem System
gegeben. Um das Ausbleiben der Isomerie zu ergründen, wurd
nächst asymmetrische Ammoniumsalze der Toluidinreihe auf de
schiedenen möglichen Wegen dargestellt. In der *Paratoluidinrei*
der sich die vorliegende Abhandlung beschäftigt, wurden in erste
das *p-Tolylmethylallyläthylammoniumhydroxyd* und das *p-Tolyl*
allylbenzylammoniumhydroxyd untersucht. Das Jodid der *erstere*
wurde durch Kombination von Methyläthyl-p-tolylamin und J
bzw. von Äthylallyl-p-tolylamin und Jodmethyl dargestellt. Kombin
lieferte wie in der Anilinreihe direkt ein festes, kristallisierte
Kombination 2 ergab ein amorphes Prod., welches innerhalb w
Stunden spontan in die kristallinische Form überging und mit de
aus Kombination 1 identisch war. Mit dem entsprechenden Brom
stand kein Isomorphismus. Daraus ergibt sich, daß die Stab
unterschiede der verschiedenen Kombinationen des Systems CH_3
$.C_3H_5(CH_{3[4]}.C_6H_4).N$ noch größer sind als in der Anilinreihe,
eine Isolierung bzw. Charakterisierung der labilen Form nicht g
Das Jodid der *zweiten* Base war, auf den drei möglichen Wege
Allyljodid und Methylbenzyl-p-toluidin, Methyljodid und Allylb
p-toluidin und schließlich aus Benzyljodid und Methylallyl-p-to
hergestellt, in allen drei Fällen identisch. Stabile Isomere wie
Anilinreihe waren nicht vorhanden. Dafür zeigte sich aber e
merkenswerter Dimorphismus, indem das Jodid, aus W. umkristal
bei Übereinstimmung des Kristallsystems andere Achsen- bzw. W
verhältnisse wie bei der Kristallisation aus A. darbot. Dagegen blie

[1]) Ber. 37, 2712—2727. — [2]) Ber. 36, 3791; JB. f. 1903, S. 109, 119

r Anilinreihe beobachtete Isomorphie der Halogensalze aus. — Versuchen, das höhere Homologe des Jodids aus Benzyljodid äthyl-p-toluidin und aus Allyljodid und Äthylbenzyl-p-toluidin en, wurde ein festes kristallinisches Salz, $(CH_3 . C_6H_4) . C_2H_5$ $. CH_2 . C_6H_5 . J$ *(Äthylallyl-p-toluidinjodbenzylat)*, nur auf dem ege erhalten. Wenig beständiger als das Jodid in der Anilin- af dem zweiten Wege entstand ein amorphes Salz *(Äthylbenzyl- dallylat)*. Der genaue Nachweis der bestehenden Isomerie ist erbringen. — Von den *d-Camphersulfonaten* der drei homologen ischen Ammoniumsalze wurde das des zuletzt beschriebenen zylallyltolylammoniums nicht kristallinisch erhalten. Dagegen e d-Camphersulfonate des *Äthylmethylallyl-p-tolyl-* und des *thylallyl-p-tolylammoniums* feste, wohlcharakterisierte Salze, raktionierten Kristallisation unterworfen wurden zwecks Spal- die optischen Antipoden der zugrunde liegenden asymmetri- se, worüber Wedekind [1]) berichtet hat. Bei dieser Gelegen- le die Aktivierung des *α-Benzylallylmethylphenylammoniums* t. Dabei wurde die Spaltung durch Einsaat einiger Kristalle mphersulfonats der Rechtsbase sehr erleichtert. Bei dem aus phersulfonat dargestellten *Jodid* des *d-α-Benzylallylmethyl- moniums* war $[\alpha]_D + 52{,}7^0$. Es zeigte *Autoracemisation* in — *Äthylmethylallyl-p-tolylammoniumjodid.* α) *Äthylmethyl- ijodallylat* (das erforderliche *Äthylmethyl-p-toluidin* wurde ethyl und *Äthyl-p-toluidin* hergestellt, hellgelbe Fl., Sdp. 218 *Pikrat*, gelbe Nadeln, Smp. 78⁰), farblose Nadeln aus Chlf., l. Chlf. Smp. 140 bis 142⁰ unter Zers. β) *Äthylallyl-p-toluidin- at* (das erforderliche *Äthylallyl-p-toluidin* wurde aus Bromallyl l-p-toluidin erhalten, hellgelbe Fl., Sdp. 238⁰; *Pikrat*, citronen- leln, Smp. 111⁰), zuerst amorph, dann kristallinisch, farblose us Chlf. mit 1 Mol. Chlf., Smp. 140 bis 142⁰, wie die α-Verb., tallographisch identisch mit α-Verb. *Äthylmethylallyl-p-tolyl- nbromid* aus Methyläthyl-p-toluidin und Allylbromid, farblose e Nadeln aus Chlf. ohne Kristall-Chlf., Zersp. 173 bis 174⁰. *ylallyl-p-tolylammoniumnitrat*, aus dem Jodid durch $AgNO_3$ in g., farblose Nadeln, mit 1 Mol. Chlf., Smp. 95 bis 97⁰. *Äthyl- l-p-tolylammonium-d-camphersulfonat*, aus dem Bromid und rsulfosaurem Ag in Aceton und Essigester auf dem Wasserbade, hygroskopische Nadeln aus Aceton, Smp. 160 bis 161⁰. Durch Kristallisation aus Aceton und Essigester wurde eine schwer n mit $[\alpha]_D$ 12,31⁰ und eine ll. Fraktion mit $[\alpha]_D$ 12,49⁰, also legung erhalten. — *Benzylmethylallyl-p-tolylammoniumjodid. allyl-p-toluidinjodbenzylat* (das erforderliche *Methylallyl-p-* vurde aus Allylbromid und Methyl-p-toluidin erhalten, farblose 230 bis 232⁰; *Pikrat*, gelbbraune Nadeln, Smp. 124⁰), farblose, un werdende Kristalle, Zersp. 144 bis 146⁰. β) *Allylbenzyl- jodmethylat* (das erforderliche *Allyl-p-toluidin* wurde aus Jod- Natriumformtoluid erhalten, Sdp. 232 bis 234⁰; *saures Oxalat*, bis 173⁰; *neutrales Oxalat*, seidenglänzende Blättchen, Smp.

---

itschr. physik. Chem. **45**, 235; JB. f. 1903, S. 109.

150 bis 151°; gibt mit Benzyljodid *Benzylallyl-p-toluidin*, hellgelb Sdp.$_{31}$ 214 bis 215°; *Pikrat*, citronengelbe Nadeln, Smp. 138°) Allylbenzyl-p-toluidin und Methyljodid, identisch mit α-Kombin γ) *Methylbenzyl-p-toluidinjodallylat* (das erforderliche *Methylb p-toluidin* wurde aus Benzyljodid und Methyl-p-toluidin erhalten, 218°), identisch mit α-Kombination. *Benzylmethylallyl-p-tolylammo bromid*, farblose Nadeln, Zersp. 146 bis 147°, nicht isomorph mit Jodid. *Benzylmethylallyl-p-tolylammoniumnitrat*, farblose Nadeln, 134 bis 136°. — *Benzylmethylallyl-p-tolylammonium-d-camphersul* farblose Flocken oder Nädelchen, Smp. 167 bis 168°, $[\alpha]_D +$ *Äthylbenzylallyl-p-tolylammoniumjodid.* α) *Äthylallyl-p-toluid benzylat*, farblose Nadeln, an der Luft schnell gelb werdend, Zers bis 116°. Das durch Umsetzung mit Silber-d-camphersulfonat gestellte *Äthylbenzylallyl-p-tolyl-d-camphersulfonat* war amorph. β) *benzyl-p-toluidinjodallylat* (das erforderliche *Äthylbenzyl-p-toluidin* aus Benzyljodid und Äthyl-p-toluidin erhalten, Sdp.$_{26}$ 226°, dickflü gelbes Öl; *Pikrat*, grobe gelbbraune Nadeln, Smp. 138°), amo Niederschlag aus Äthylbenzyl-p-toluidin und Allyljodid, war nich Kristallisation zu bringen. F

E. Wedekind und F. Oberheide. Die Isomeriefrage in der der asymmetrischen Tolylammoniumsalze. II. (XVII. Mitteilung übe fünfwertige Stickstoffatom [1]). — Vff. haben auch [2]) Untersuchung der o-Toluidinreihe angestellt, um zu sehen, ob die p-Stellun Methylgruppe das abweichende Verhalten der p-Tolylammoniun bedingt, oder ob überhaupt die asymmetrischen Toluidinsalze mi analogen Systemen der Anilinreihe nicht zu vergleichen sind. *Benzylmethylallyl-o-tolylammoniumjodid* wurde auf 3 Wegen herzus versucht. Dabei zeigten sich schon bei den Versuchen zur Gewir der quaternären Salze auffallende Unterschiede gegenüber denjenige p-Toluidinreihe: Allyljodid und selbst Benzyljodid gaben mit den Te basen nur geringe Mengen amorpher Jodide, die nicht kristallisi Dennoch gelang es, aus Methyljodid und Benzylallyl-o-toluidin winzige Menge des kristallisierten Jodmethylates (Smp. 154°) zu erh Es konnten damit nur qualitative Prüfungen angestellt werden, welchen wahrscheinlich der lange gesuchte Analogiefall der Isomer α- und β-Benzylallylmethylphenylammoniums gefunden ist. — schwache Reaktionsfähigkeit der tertiären, asymmetrischen o-Tol gegen Jodalkyle ist jedenfalls auf räumliche Ursachen zurückzufü Die benachbarte o-ständige Methylgruppe erschwert aber nur di setzung der supplementären Stickstoffvalenzen, während der succ Ersatz der Aminwasserstoffatome leicht erfolgt. Die größere Addi fähigkeit der tertiären p-Toluidine gegenüber den entsprech Anilinen beruht auf den stärkeren basischen Eigenschaften der ers Vff. haben aus dem Verlauf der Versuche den Eindruck gewonner selbst bei solchen Systemen, welche die Radikale Benzyl, Allyl, M und Aryl enthalten, annähernd gleichstabile Isomere nur selten treten, da meistens die zweite Kombination so labil ist, daß s solche nicht isoliert werden kann. — *o-Tolylmethylallylbenzylammo*

---

[1]) Ber. 37, 3894—3898. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

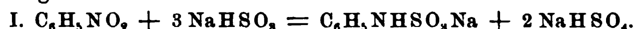
Das für die Kombination Allylbenzyl-o-toluidin und Jodmethyl liche *Allyl-o-toluidin* wurde aus Allylbromid bzw. Allyljodid und riumverb. des Form-o-toluids dargestellt. Hellgelbes Öl, Sdp. 230°. Dieses reagiert mit Benzyljodid heftig unter Bildung einharten, glasigen Produkts, aus dem mit NaOH *Allylbenzyl-in* erhalten wird. Dickflüssiges gelbes Öl, $Sdp._{27}$ 180 bis 183°. citronengelbe Nadeln, Smp. 148 bis 150°. Die Tertiärbase liefert methyl im Überschuß einen braunen, amorphen Niederschlag in r Menge, der bei 60° kristallinisch wird und bei 154° schmilzt ben). — Das für die Darstellung des *Methylallyl-o-toluidinjod-s* erforderliche *Monomethyl-o-toluidin* (Sdp. 207 bis 208°) wurde rm-o-toluidid dargestellt und über das Nitrosamin gereinigt. gab mit Allyljodid *Methylallyl-o-toluidin*, gelbliches Öl, Sdp. 215 °. *Pikrat*, citronengelbe Nadeln, Smp. 133 bis 135°. Aus der nd Benzyljodid entsteht das Jodbenzylat, welches bei keinem kristallinisch erhalten werden konnte. — *Methylbenzyl-o-toluidin* für die dritte Kombination aus Methyl-o-toluidin und Benzyl-dargestellt, $Sdp._{13}$ 167°. *Pikrat*, derbe gelbe Nadeln, Smp. 127 °. Allyljodid reagierte sehr träge auf die Base. Das Reaktions-t amorph und nicht kristallinisch zu erhalten. Wahrscheinlich n mit dem Methylallyl-o-toluidinjodbenzylat. *Frw.*

Fries. Über die Einwirkung von Brom auf die halogenwasser-ren Salze der aromatischen Amine[1]). — Vf. wies nach, daß die n Reaktionsprodd. von Br auf die halogenwasserstoffsauren Salze matischen Amine nicht substituierte, sondern additionelle Verbb. Diese Bromadditionsprodd. sind hellgelb bis tief dunkelrot ge-Körper von geringer Beständigkeit, die die Fähigkeit besitzen, hr oder weniger leicht in substituierte Verbb. umzuwandeln. chen Perbromiden beobachtete Vf. 3 Arten, welche durch die : $(Ar{-}NX_2.HBr)_2Br$, $(Ar{-}NX_2.HBr)Br$ und $(Ar{-}NX_2.HBr)Br_2$, naulicht werden, worin Ar = Aryl und X = H, Alkyl, Aryl t. *Perbromide des p-Bromdimethylanilinbromhydrats:* Verb. $r{-}N(CH_3)_2.HBr]Br$, aus 2 Moll. p-Bromdimethylanilinbrom-mit 1 Mol. Br, lange, schmale, dunkelrote Prismen aus Eisessig, lf., schwerl. in Bzl., unl. in Ä., zers. sich beim Behandeln mit reiem Natriumacetat in Mono- und Dibromdimethylanilin und ehandeln mit W. in ein Perbromid des Tetramethylbenzidins. $_6H_4Br{-}N(CH_3)_2.HBr]Br_2$, aus 1 Mol. Dimethylanilin mit 2 Moll. ße, dunkelrote, schiefwinklige Tafeln aus Eisessig, oder derbe, ßige, sechsseitige Säulen aus Chlf., Smp. 70 bis 75°, gibt mit reiem Natriumacetat *o-p-Dibromdimethylanilin*, $C_8H_{10}NBr_2$, Fl., $Sdp._{749}$ 275°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_8H_{10}NBr_2)_2.H_2PtCl_6$, lange, e Nadeln. Mit W. setzt sich das Perbromid um unter Bildung *erbromids des Tetramethylbenzidinbromhydrats*, $[C_6H_4{-}N(CH_3)_2$ Br_4, braunrote, kristallinische Verb., Smp. ungefähr 158° unter twickelung, gibt beim Behandeln mit Bisulfit *Tetramethylbenzidin*, N_2, lange, flache Nadeln aus A., Smp. 198°. *Perbromide des romdimethylanilinbromhydrats*: Verb. $[C_6H_3Br_2{-}N(CH_3)_2.HBr]_2Br$,

[1]) Ber. 37, 2338—2346.

prachtvolle rote, schiefwinklige Tafeln mit grünschwarzem Oberfläc glanz, Smp. 135° unter Zers. Verb. [$C_6H_3Br_2$–$N(CH_3)_2$.HBr] aus o-p-Dibromdimethylanilinbromhydrat (1 Mol.) mit Br (1 M in Chlf.-Lsg., langgestreckte, gelbe Prismen, unl. in Bzl. und Ä., S 102°. Dieses Dibromid in ein Tribromdimethylanilin umzuwand gelang nicht. *Perbromid des as-m-Xylidinbromhydrats*, [C_6H_3(C –NH_2.HBr]Br_2, gelbroter Körper, liefert beim Trocknen an der nicht, wie E. Fischer und Windaus [1]) angeben, Bromxylidin, son Xylidinbromhydrat. *Perbromid des Monobrom-as-m-xylidinbromhyd* [$C_6H_2Br(CH_3)_2$–NH_2.HBr]Br_2, aus as-m-Xylidin (2 Moll.) mit der rechneten Menge Br, schieferförmig übereinandergelagerte, rote Ta Smp. 134° unter Zers., liefert beim Stehen an der Luft Bromxyli bromhydrat. *Perbromid des bromwasserstoffsauren o-p-Dibromm methylanilins*, [$C_6H_3Br_2$–$N(CH_3)H$.HBr]Br, große, regelmäßige, scheinend trikline Säulen von gelbroter Farbe, Smp. 125° unter Z gibt beim Erwärmen in Eisessiglsg. ein Gemisch von Di- und Tribr monomethylanilin. *o-p-Dibrommonomethylanilin*, $C_7H_7NBr_2$, br silbergraue Blättchen aus A., Smp. 48°. *o-o-p-Tribrommonomet anilin*, $C_7H_6NBr_3$, derbe, lange Nadeln aus A., Smp. 37°. *W*

Hugo Weil in Basel. Verfahren zur Darstellung von Salzen Sulfaminsäuren des Benzols und seiner Homologen. [D. R Nr. 151134] [2]). — Läßt man auf die entsprechenden Mononitroderi in wäss. Lsg. saure Sulfite mit oder ohne Zusatz neutraler Sulfite wirken, so erhält man *Salze der Sulfaminsäuren des Benzols* und se Homologen:

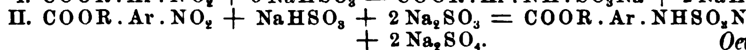

I. $C_6H_5NO_2 + 3\,NaHSO_3 = C_6H_5NHSO_3Na + 2\,NaHSO_4$.


II. $C_6H_5NO_2 + NaHSO_3 + 2\,Na_2SO_3 = C_6H_5NHSO_3Na + 2\,Na_2$

Die Sulfaminsäuren sollen zur Darst. aromatischer Amine und Su säuren Verwendung finden. *Oe*

Hugo Weil in Basel. Verfahren zur Darstellung von Sulfa säuren (bzw. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester. [D. R Nr. 147552] [3]). — Durch Erhitzen aromatischer Nitrocarbonsäuree mit sauren Sulfiten mit oder ohne Zusatz neutraler Sulfite werden *S aminsäuren aromatischer Carbonsäureester* bzw. deren Salze erhalte


I. $COOR.Ar.NO_2 + 3\,NaHSO_3 = COOR.Ar.NH.SO_3Na + 2\,NaH$


II. $COOR.Ar.NO_2 + NaHSO_3 + 2\,Na_2SO_3 = COOR.Ar.NHSO_3N$
$+ 2\,Na_2SO_4$. *Oe*

Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Ge in Basel. Verfahren zur Darstellung von Monomethyldiamidodia methan-ω-sulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 148760] [4]). — Man erhält *M methyldiamidodiarylmethan-ω-sulfosäuren*, z. B. *Monomethyl-p-diam diphenylmethan-ω-sulfosäure*, $SO_3H.CH_2.HN.H_4C_6.CH_2.C_6H_4$N durch Einw. von SO_2 und Formaldehyd auf aromatische Amine (z Anilin und Substitutionsprodd. mit freien o- oder p-Stellen) bei 70 90° oder bei Zimmertemperatur während mehrerer Tage. Die so haltenen Verbb. sollen zur Darst. von gemischten Disazofarbstoffen wendung finden. *Oe*

---

[1]) Ber. **33**, 1971. — [2]) Patentbl. **25**, 779. — [3]) Daselbst, S. 23. — [4]) selbst, S. 356.

Knoevenagel in Heidelberg. Verfahren zur Gewinnung von -dialkylierter Amidomethansulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 153193][1]). man sekundäre Amine mit Formaldehydbisulfiten um, so erhält *ze n-dialkylierter Amidomethansulfosäuren.* So reagiert Monoilin mit Formaldehydbisulfit nach der Gleichung: C_6H_5NH $OH.CH_2.SO_3Na = H_2O + C_6H_5N(CH_3).CH_2.SO_3Na$. *Sd.*

ns Th. Bucherer. Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze natische Amido- und Hydroxylverbindungen[2]). — Nach den n des Vfs. kann die Reaktionsfähigkeit schwefligsaurer Salze, , unterschieden werden. 1. Die Rk. von Bisulfiten auf Amidofolgt nach der Gleichung: $RNH_2 + 2NaSO_3H \longrightarrow R.O.SO_2H$ $O_3 + NH_3$. 2. Bisulfite reagieren mit Hydroxylverbb. gemäß chung: $R.OH + 2NaSO_3H \longrightarrow RO.SO_2H + Na_2SO_3 + H_2O$. er Einw. von Ammoniumsulfit und NH_3 auf Hydroxylverbb. ver- Rk. in folgender Weise: $R.OH + (NH_4)_2SO_3 + NH_3 \longrightarrow R$ $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$. Auf aliphatische Amido- und Hydroxylrstreckt sich die obige Sulfitrk. nicht. Bei Monoamido- oder verbb. der aromatischen Reihe konnte vom Vf. kein Fall konwerden, wo die Rk. glatt nach einer der 3 Gleichungen verlief. nido-, Amidooxy- und Dioxyverbb. sind die Ergebnisse günstiger, ch hier fast ausschließlich in der Metareihe. Am günstigsten die Rk. in der Naphtalinreihe. Eine SO_3H-Gruppe in p-Stellung ulfitrk. förderlich, in m-Stellung ist sie hinderlich bei α- und aten, in o-Stellung bei α-Derivaten. Im theoretischen Teile die Grenzen dieser Sulfitrk., sowie die bei diesem Prozesse aufn Nebenrkk. ausführlich erläutert. Im experimentellen Teile Rk. an der Hand einiger Beispiele behandelt. Als Bisulfit vernan eine 40%ige $NaHSO_3$-Lsg. Kocht man *1, 4, 8-naphtyllfonsaures Na* mit wäss. $NaHSO_3$-Lsg. so lange auf dem de am Rückflußkühler, bis die in Lsg. gegangene Disulfonsäure noch in Spuren nachweisen läßt, so gibt das Reaktionsprod., n es mit etwas überschüssiger HCl oder H_2SO_4 versetzt und Verschwinden der SO_2 kocht, den *1, 4, 8-Naphtoldisulfonsäuresäureester*, der in W. l. ist und von freier Naphtoldisulfosäure, elben beigemengt ist, befreit wird, indem man letztere in essigsg. mit Diazobenzol oder p-Nitrodiazobenzol kuppelt. Durch ing mit Alkalien wird der genannte Schwefligsäureester in *Vaphtoldisulfonsäure*, durch Einw. von NH_3 in 1, 4, 8-Naphtyllfonsäure übergeführt. Bei alkalischer Aufarbeitung des obenn Reaktionsprod. entsteht 1, 4, 8-Naphtoldisulfosäure. Zu diesem kocht man mit NaOH, gießt die alkalische Fl. in HCl und verO_2. Kocht man *2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure* mit $NaHSO_3$ Stdn. am Rückflußkühler, so können verschiedene Prodd. sich nd zwar der *2, 5, 7-Dioxynaphtalinsulfosäureschwefligsäureester*, $(OH).C_{10}H_5.O.SO_2H$, ferner durch hydrolytische Spaltung sters die *2, 5, 7-Dioxynaphtalinsulfosäure* und, wenn reichlich vorhanden war, in untergeordneter Menge die *Dioxydinaphtyllfosäure*, $[(SO_3H)(OH).C_{10}H_5]_2NH$. Der in W. ll. Dioxy-

[1]) Patentbl. 25, 1270. — [2]) J. pr. Chem. [2] 69, 49—91.

naphtalinsulfonsäureschwefligsäureester gibt beim Erhitzen mit die 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure, während durch alkalische Spa die 2,5,7-Dioxysäure entsteht, die wahrscheinlich mit der aus 1 Naphtalintrisulfosäure durch Alkalischmelze erhältlichen Dioxynaph sulfosäure identisch ist. Wird *1,5-Naphtylendiamin* mit $NaHSO$ handelt und dann sauer aufgearbeitet, so resultiert als Hauptprod in W. l. *1,5-Amidonaphtolschwefligsäureester*, der durch Aussalz fester Form erhalten wird. Als Nebenprodd. treten *1,5-Amidona* und *1,5-Dioxynaphtalin* auf. Bei alkalischer Aufarbeitung erhält als Hauptprod. 1,5-Amidonaphtol, als Nebenprod. 1,5-Dioxynaph Die Umsetzung zwischen *m-Phenylendiamin* und $NaHSO_3$ ist noch ganz aufgeklärt. Bei Einw. von $NaHSO_3$ auf *1,4-Naphtolsulfo* bildet sich der in W. ll. *1,4-Naphtolsulfosäureschwefligsäureester*, d wäss. Lsg. sich beim Eindampfen zers. Der bei Einw. von Na auf *1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure* und nachheriger saurer Aufarbe entstehende *1,8,5-Amidonaphtolsulfosäureschwefligsäureester*, (S $.C_{10}H_5(NH_2)O.SO_2H$, ist in W. ll. und besitzt nur geringe Kuppel fähigkeit gegen Diazoverbb. Alkalische Aufarbeitung des Reak prod. gibt 1,8,5-Amidonaphtolsulfosäure. Die Mutterlauge e geringe Mengen der *1,8,4 (= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure*, ein stand, der für die Bildung eines Schwefligsäureesters der letztgena Verb. spricht. Kochen von *1,8-Dioxynaphtalin* mit $NaHSO_3$, arbeiten in saurer Lsg., vorsichtiges Eindampfen und Aussalzen den verhältnismäßig beständigen *Schwefligsäureester*, der in alkali Fl. unter Bildung von 1,8-Dioxynaphtalin gespalten wird. *Re* liefert beim sauren Aufarbeiten des Reaktionsprod. den in W. ll. *Schw säureester*, der jedoch nicht der Formel $OH.C_6H_4O.SO_2H$ zu sprechen scheint, da er beim Spalten mit Alkalien Resorcin nicht zu liefert. Wird *β-Naphtol* mit $(NH_4)_2SO_3$ und NH_3 im Autoklave 100 bis 150° erhitzt, so entsteht *β-Naphtylamin*, das noch etwas Na und β-Dinaphtylamin enthält. Erhitzen von *2,7-Amidonaphto* $(NH_4)_2SO_3$ und NH_3 im Autoklaven auf 130 bis 140° führt *2,7-Naphtylendiamin*, während man beim Erhitzen von *2,8,6-I naphtalinsulfosäure* mit $(NH_4)_2SO_3$ und NH_3 im Autoklaven auf die *2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure* erhält, die sich beim Eingieße Reaktionsprod. in HCl abscheidet. *m-Phenylendiamin* erhält man, Resorcin mit $(NH_4)_2SO_3$ und NH_3 im Autoklaven auf 125 bis 14 hitzt wird.

Hans Th. Bucherer. Über die Einwirkung schwefligs Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen [1]). — V schreibt im Anschluß an seine frühere Mitteilung [2]) einige weitere setzungen, zu denen die schwefligsauren Salze befähigt sind, un spricht die technische Bedeutung und praktische Anwendung genannten Rk. Zur Darst. von α-Naphtol aus α-Naphtylaminderi läßt sich die Sulfitrk. dann nicht verwenden, wenn zur α-Amidog o- oder m-ständige Sulfogruppen vorhanden sind. Dagegen ko für diesen Zweck wohl in Betracht 1,4-, 1,7-, 1,8-Naphtylamin säure, 1,4,6-, 1,4,7-, 1,4,8-, 1,6,8-Naphtylamindisulfosäure,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 345—364. — [2]) Vgl. das vorangehende Re

phtylamintrisulfosäure. In der β-Naphtalinreihe stellt sich Rk. für die Sulfitmethode ein Hindernis ein, über das später ıtet werden soll. Bei Darst. von Amidonaphtolen, sowie von alinen und Derivaten wird es eine Zweckmäßigkeitsfrage an die Sulfitrk. benutzt. Interessant ist es, daß 1,8-Naph-ı-3,6-disulfosäure, die schon durch Erhitzen mit verd. Mine-uf 100 bis 120° in 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure über-er Bisulfitrk. versagt. Die 1,8,4 (= 5)-Diamidonaphtalin-äure wird bei der Einw. von Bisulfit in 1,8,5-Amidonaphtol-übergeführt, während das Acetonkondensationsprod. der nidosäure vorwiegend in die 1,8,4-Amidonaphtolsulfosäure Bei Darst. von Dioxynaphtalinsulfosäuren (z. B. 1,8,4) hat ethode den Vorzug, bei Monaminen der Benzolreihe ist sie :hbar, bei Diaminen verläuft die Rk. nicht einheitlich. Die Schwefligsäureester, die aus Aminen und Phenolen mit Bi-ten werden können, ist die eines Zwischenprod. Enthalten r eine Amidogruppe, so sind sie leicht diazotierbar. Solche . geben mit Azokomponenten Farbstoffe, aus denen man mit Schwefligsäureestergruppe abspalten kann. Ferner kann man igsäureester, sofern sie noch eine freie auxochrome Gruppe, , enthalten, als Azokomponenten benutzen, d. h. sie mit Di-kuppeln. Hierbei werden die mittels SO_2 veresterten OH-egen Diazoverbb. inaktiv. Vf. bespricht dann die Vorteile, Sulfitmethode bei der Amidierung besitzt. Dies gilt beson-)arst. von β-Naphtalinderivaten. Als eine Erweiterung der ; die Darst. von mono- und dialkylierten Aminen anzusehen. owie mono- und dialkylierte aromatische Amine lassen sich t in Schwefligsäureester und dann durch Behandlung mit die entsprechenden Hydroxylverbb. verwandeln. Aromatische ırbb. werden durch Bisulfit in Schwefligsäureester und durch ıw. von NH_3, primären oder sekundären Aminen der Fett-märe, bzw. mono- oder dialkylierte Amine verwandelt. Ferner die Sulfitmethode zur Darst. aliphatischer Amine benutzen. iert ein aromatisches Amin, spaltet mit Bisulfit das ent-Alkylamin, amidiert dann die daneben entstandene OH-Verb. ımoniumsulfit, alkyliert wieder usw. Mittels dieses Kreis-können mit einer gegebenen Menge eines aromatischen Amins e Mengen aliphatischer Amine gewonnen werden. *Tr.*

nselmino. Über die Salzbildung von aromatischen Basen onsäuren [1]). — *Anilin*, *p-Anisidin*, *p-Toluidin*, *Monomethyl-*'*oluidin*, *Mesidin und Monomethyl-o-toluidin* bilden mit *Oxal-*ıch den Mengenverhältnissen neutrale oder saure Salze. Die ze der beiden ersten Basen gehen durch sd. A. in neutrale ıres Anilinsalz, $C_6H_9O_4N$, Smp. 163°; neutrales $C_{14}H_{16}O_4N_2$, Saures p-Anisidinsalz, $C_9H_{11}O_5N$, Smp. 186°; neutrales, N_2, Smp. 199°. Saures p-Toluidinsalz, $C_9H_{11}O_4N$, Smp. 178°; $C_{16}H_{20}O_4N_2$, Smp. 183 bis 184°. Neutrales Monomethyl-

. deutsch. pharm. Ges. 13, 494—499; Ref. Chem. Centr. 75, I,

anilinsalz, $C_{16}H_2O_4N_2$, Smp. 113°. Oxalsäure bildet nur sau *Dimethylanilin*, $C_{10}H_{13}O_4N$, Smp. 141°, mit *Pyridin*, C_7H 151 bis 152°, und mit *Chinolin*, $C_{11}H_9O_4N$, Smp. 105° u *Malonsäure* gibt mit Anilin bzw. p-Toluidin nur saure S Smpp. bei 91 bis 92° bzw. 114° liegen. Auch bei der *Be* konnten nur saure Succinate isoliert werden, nämlich ein sa salz, $C_{10}H_{13}O_4N$, Smp. 122°, saures p-Anisidinsalz, $C_{11}H_1$ 125°, und saures p-Toluidinsalz, $C_{11}H_{15}O_4N$, Smp. 12 *Sebazinsäure* gab mit Anilin und p-Toluidin keine Salze. keit zur Salzbildung scheint mit abnehmender Stärke der mit zunehmender Stärke der Base abzunehmen.

K. Auwers. Über molekulare Umlagerungen acylierte verbindungen[1]). — Vf. hatte früher[2]) bei der Einw. von An Acetylverbb. gewisser Pseudophenole nicht nur einen Austa der Seitenkette befindlichen Halogenatoms gegen den Anilinre gleichzeitig auch eine Wanderung des Säureradikals vom P stoff an den Stickstoff beobachtet. Vf. sucht nun in diese entscheiden: 1. bei welchen Stellungen des Säureradikals un schen Restes zueinander die Umlagerung noch eintritt; 2. o tausch zwischen jedem beliebigen basischen und sauren Rest und 3. ob die Wanderung des Säurerestes ebenso wie bei phenolen auch bei den Amidoalkoholen vor sich geht. I. *von Anilin auf Acetylverbb. substituierter o-, m- und p-Oxybe bearbeitet von O. Anselmino und W. Richter.* Ob eine Wan Acetylrestes eingetreten ist, kann man meist schon am Ve Reaktionsprod. gegen wäss. Alkali erkennen. Ist das Rea in diesem l., und läßt es sich durch Säuren unverändert wiede so lag ein freies Phenol vor, und CH_3CO war an N getrete zelnen Fällen wurde die primäre Acetylverb. durch Kochen säureanhydrid in ein Diacetat verwandelt und dieses dann alkoh. NaOH verseift. Hierbei wird das am O sitzende CH_3 abgespalten als das am N befindliche. *N-Acetat des Dibrom-o anilins*, $C_{15}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2(OH)CH_2N(C_6H_5)C_2H_3O$, bei Behandlung der Acetylverb. des Dibrom-o-oxybenzylb Anilin. Kleine, bei 152° schm. Nädelchen. Auch beim n Stehen einer Bzl.-Lsg. von Dibrom-o-acetoxybenzylbromid entsteht das genannte Acetat, in Chlf.-Lsg. tritt die Wan CH_3CO auch bei Abkühlung ein. Ferner kann das Acetat reiben von Dibrom-o-oxybenzylanilin mit Essigsäureanhydrid dem *Diacetat*, $C_{17}H_{15}O_3NBr_2$ (derbe Nadeln), durch kurze Di alkoh. NaOH erhalten werden. *N-Acetat des Tetrabrom-o-oxybe* $C_{15}H_{11}O_2NBr_4$, erhält man bei Einw. von Anilin auf das Tetrabrom-o-oxybenzylbromids, ferner durch Behandeln von o-oxybenzylanilin mit Essigsäureanhydrid in der Kälte und tielle Verseifung des Diacetats. Es bildet glasglänzende Näd A.), Smp. 157 bis 158°, ist in verd. NaOH l. und aus dieser CO_2 fällbar. Das *Tetrabrom-o-oxybenzylanilin*, $C_6Br_4(OH)$ $.C_6H_5$, entsteht neben Anilinbromhydrat aus Tetrabrom-o-

[1]) Ann. Chem. 332, 159—213. — [2]) Ber. 33, 1923.

nilin in Bzl.-Lsg. und bildet flache, kurze Nädelchen, die zers. und bei 170° geschmolzen sind. *Diacetylverb.*, , glasglänzende, rhombische, bei 161 bis 162° schm. *Monoacetat des Tribromoxy-m-xylylendianilids*, $C_6Br_3(OH)$)[$CH_2N(C_6H_5)C_2H_3O$], Smp. 209°, bildet sich bei der Umnilin mit dem Acetat des Tribromoxy-m-xylylenbromids. dieser Verb. ist CH_3CO vom Phenol-H an den in o-Stelıen basischen Rest gewandert. Wird das *Acetat vom* *xylylenbromid* mit Anilin behandelt, so vertauscht CH_3CO n Platz, denn das Prod. ist l. in NaOH. *O-Acetat des* *xybenzylanilins*, $C_{15}H_{12}O_2NBr_3 = C_6HBr_3(OC_2H_3O)$ erhält man als eine bei 99 bis 100° schm., kristallisierte, I unl. Verb., wenn man Anilin auf Tribrom-m-acetoxyeinwirken läßt. Alkoh. KOH verseift die Verb. zu *Trinzylanilin*, $C_{13}H_{10}ONBr_3$, kleine, bei 96° schm. Nadeln. ht beim Verreiben mit Essigsäureanhydrid das *N-Acetat*, , kleine, bei 180° schm. Prismen. Auch das *Acetat des* *ypseudocumylbromids* gibt mit Anilin ein alkaliunl. Prod. *Dibrom-p-oxypseudocumylanilins*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OC_2H_3O)$, Smp. 120°, aus Anilin und der Acetylverb. des Pseudoıids erhalten, ist in verd. NaOH unl., wird von alkoh. bei 134° schm. *Dibrom-p-oxypseudocumylanilin* verseift. cetat, sowie das bei 223 bis 225° schm. N-Acetat geben mit Essigsäureanhydrid das bei 140° schm. *Diacetat*, . Die Einw. von Anilin auf die *Acetylverb. des Tribromomids* führt gleichfalls zu einem alkaliunl. Prod. II. *Umbrom-o-acetoxybenzylbromid mit primären Basen, bearbeitet* ı. Die in diesem Teile der Arbeit beschriebenen Verbb. Umlagerung von der Natur des basischen Restes unabi diesen Versuchen wurde das Acetat des Dibrom-o-acetids mit verschiedenen Basen zur Rk. gebracht. *N-Acetat* *-oxybenzyl-o-toluidins*, $C_6H_2Br_2(OH)CH_2 . N(C_2H_3O)$ ıs genanntem Bromacetat und o-Toluidin entstehend, ° schm. Nadeln, l. in NaOH. *N-Acetat des Dibrom-o-oxy-* *ylamins*, $C_{19}H_{15}O_2NBr_2$, kleine, bei 137° schm. Nädelchen. *Dibrom-o-oxybenzylamylamins*, $C_{14}H_{19}O_2NBr_2$, seideglän- ° schm. Nadeln. *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-o-chlor-* O_2NClBr_2, glasglänzende, bei 129 bis 130° schm. Pris- *des Dibrom-o-oxybenzyldichloranilins*, $C_{15}H_{11}O_2NCl_2Br_2$, ße Nadeln, Smp. 141,5 bis 143,5°. Tribromanilin setzt Bromacetat nicht um. *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-* $C_{15}H_{12}O_4N_2Br_2$, gelbe, bei 158 bis 159° schm. Prismen. *ibrom-o-oxybenzyl-p-nitranilins*, $C_{15}H_{12}O_4N_2Br_2$, gelbliche mp. 146 bis 150°. Mit o-Nitranilin, 2,4-Dinitranilin und idin reagierte das Bromacetat nicht. *N-Acetat des Di-* *yl-5-nitro-o-toluidins*, $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$, glänzende, gelbınd monokline Prismen, Smp. 161 bis 162°. Die entıs 2-Nitro-p-toluidin gewonnene *Verb.*, $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$, , rechteckige, bei 179 bis 180,5° schm. Tafeln. *N-Acetat* *xybenzyl-o-anisidins*, $C_{16}H_{15}O_3NBr_2$, lange, durchsichtige

Prismen, Smp. 102 bis 103°. Die analoge, aus p-Anisidin darg *Verb.* $C_{16}H_{15}O_3NBr_2$ bildet sternförmig gruppierte weiße Nadel 114 bis 115°. *N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzylanthrar* $C_{16}H_{13}O_4NBr_2$, monokline, bei 201 bis 202° schm. Prismen. Die Verb. erhält man, wenn man die aus Dibrom-o-oxybenzylbron Anthranilsäure bereitete *Dibrom-o-oxybenzylanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}$ (Smp. 175 bis 178°), in Essigsäureanhydrid löst und die Lsg Zeit stehen läßt. *N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzyl-m-amidobenz* $C_{16}H_{13}O_4NBr_2$, kleine, bei 211 bis 213° schm. Würfel. Wir durch gelindes Erwärmen der *Dibrom-o-oxybenzyl-m-amidobenz* $C_{14}H_{11}O_3NBr_2$ (Smp. 167°), mit Essigsäureanhydrid gewonnen. *N des Dibrom-o-oxybenzyl-m-amidobenzoësäuremethylesters*, $C_{17}H_{15}$(warzenförmig gruppierte, bei 117 bis 119° schm. Nadeln. I auch bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf den *Dibrom-o-oxy m-amidobenzoësäuremethylester*, $C_{15}H_{13}O_3NBr_2$, Nadeln, Smp. 123°. *N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzyl-p-amidobenzoësäure*, $C_{16}H_{13}$(Smp. 221 bis 222°. *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzylpseudocu* $C_{18}H_{19}O_2NBr_2$, durchsichtige, bei 120 bis 121° schm. Nadeln. III *derung von schweren Säureestern, bearbeitet von E. Bergs und F ternitz.* Dibrom-o-oxybenzylbromid wurde mit den Chlorid Benzoësäure, Laurinsäure und Palmitinsäure umgesetzt und in bildeten Estern das Br der Seitenkette durch den Anilinrest Die Wanderung erfolgt in jedem Falle. *Benzoat des Dibrom- benzylbromids*, $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_6H_2Br_2(O.COC_6H_5)CH_2Br$, weiche, bei 119 bis 120° schm. Nadeln. Für einen anderen bereitete Vf. das *Dibenzoat des Dibromsaligenins*, $C_{21}H_{14}O_4Br_2 =$ ($(OCOC_6H_5)(CH_2O.COC_6H_5)$, kleine Warzen (aus Ligroin), Sm bis 122°. *N-Benzoat des Dibrom-o-benzylanilins*, $C_{20}H_{15}$($= C_6H_2Br_2(OH).CH_2.N(C_6H_5).COC_6H_5$, feine Schüppchen, Sm l. in verd. NaOH. *Laurat des Dibrom-o-oxybenzylbromids*, $C_{19}H_2$ feine, bei 60 bis 61° schm. Nädelchen. Der analoge *Palmi* $C_{23}H_{35}O_2Br_3$, bildet weiße, bei 75° schm. Nadeln. *N-Laurat brom-o-oxybenzylanilins*, $C_{25}H_{33}O_2NBr_2$, feine, weiße, bei 50 schm. Nadeln. Das entsprechende *N-Palmitat*, $C_{29}H_{41}O_2NBr_2$ bei 56 bis 57°. Letzteres gibt beim Kochen mit Essigsäurea den *gemischten Ester*, $C_{31}H_{43}O_3N = C_6H_2Br_2(OCOCH_3)N$ $COC_{15}H_{31}$, weiße Kristallkörner, Smp. 64 bis 65°. In einem A zu diesem Teile werden folgende Verbb. beschrieben: *o-Nitro laurat*, $C_{18}H_{27}O_4N = NO_2.C_6H_4.O.COC_{12}H_{23}$, monokline St Smp. 35 bis 36°. *o-Nitrophenylpalmitat*, $C_{22}H_{35}O_4N$, weiße, bei 52° schm. Nadeln. *o-Nitrophenylstearat*, $C_{24}H_{39}O_4N$, Smp. 60 *N-Laurat des o-Amidophenols*, $C_{18}H_{29}O_2N$, Blättchen, Smp. 68 *N-Palmitat des o-Amidophenols*, $C_{22}H_{37}O_2N$, Blättchen, Smp. 78 IV. *Versuche mit Amidoalkoholen, bearbeitet von E. Bergs.* A gangsmaterial für diese Versuche diente Äthylenbromhydrin, Benzoat und Acetat mit Anilin behandelt wurden. In der erst suchsreihe wurde bei 140 bis 150° glatt das O-Benzoat des β-Ox anilins erhalten, eine Wanderung des Säurerestes trat nicht ei wiesen wurde dies durch die Fähigkeit, eine Nitrosoverb. zu ferner durch die Verseifbarkeit zu β-Oxyäthylanilin, Überführ

und partielle Verseifung des letzteren* zum N-Benzoat. *hylenbromhydrins*, $C_9H_9O_2Br = CH_2Br.CH_2OCOC_6H_5$, , Sdp. 280 bis 285°, Sdp.$_{15}$ 147 bis 149°. *O-Benzoat anilins*, $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5NH.CH_2.CH_2.O.COC_6H_5$, delchen, Smp. 77°. *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{16}O_2NCl$, weiße, Nädelchen. *Nitrosoverb.*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, grünlich gefärbtes im Erwärmen unter Schwärzung zers. Mit alkoh. KOH zoat das bei 286° sd. *β-Oxyäthylanilin*. *Dibenzoat des ins*, $C_{22}H_{19}O_3N$, feine weiße, bei 91 bis 92° schm. Nadeln, $H_{15}O_2N$, weiße Nädelchen, die unscharf bei 142 bis 146° Acetat des Äthylenbromhydrins mit Anilin in Bzl.-Lsg. 50° erhitzt wurde, entstand *Monoacetyldiphenyläthylen-* $H.CH_2.CH_2.N(C_6H_5)COCH_3$, Smp. 128°. *Tr.*

rs. Über Spaltung von Phenolestern durch organische a bei Einw. von Piperidin auf das Acetat des Dibrom-mids nicht nur Br der Seitenkette durch den Piperidinrest ondern gleichzeitig auch CH_3CO abgespalten wird und rscheinung auch bei dem Acetat des Tribromoxy-m-xyly-ritt, so hat Vf. untersucht, ob im Gegensatz zu den pri-ie sekundären Basen allgemein diese Spaltung hervorzu-n, oder ob diese Fähigkeit nur den wesentlich stärkeren it. Auch die Frage, wie andere Säurereste sich gegen r Basen verhalten, wurde geprüft. Die Versuche zeigten, chied zwischen primären und sekundären Basen bei ge-cht besteht, und daß die Rk. lediglich von der Stärke der Haftenergie der Säurereste abhängig ist. Piperidin igem Sinne noch bei 0°, erst bei — 12 bis — 15° wird nicht mehr abgespalten. Dem Piperidin am nächsten ylamin. Methylanilin und Tetrahydrochinolin erwiesen ksam für die Spaltung, Piperazin spaltet bei 140° den ab, während es ihn bei mäßigen Temperaturen nicht nn. Aus *Dibrom-o-acetoxybenzylbromid* und *Piperidin* . bei — 12 bis — 15° das *Acetat*, $C_{14}H_{17}O_2NBr_2$ $COCH_3)CH_2NC_5H_{10}$, trikline, bei 86 bis 87° schm. Kri-sich auch beim Erwärmen von Dibrom-o-oxybenzylpipe-COCl. *Chlorhydrat des Acetats*, $C_{14}H_{18}O_2NClBr_2$, Smp. *Bromhydrat des Acetats*, $C_{14}H_{18}O_2NBr_3$, Kristalle, die ° zers. *Benzoat*, $C_{19}H_{19}O_2NBr_2$, kleine, bei 110 bis 111° Aus dem Acetat des Dibrom-o-oxybenzylbromids und rhält man bei 40° das *Acetat des Dibrom-o-oxybenzyldi-* $_3H_{17}O_2NBr_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2Br_2.CH_2N(C_2H_5)_2$, gold-schweres Öl. Bei 100° im Rohr wird die Acetylgruppe nd man gelangt zum *Dibrom-o-oxybenzyldiäthylamin*, Nadeln, Smp. 141 bis 142°. *Piperazin* und Dibrom-omid kondensieren sich in Aceton zu *Tetrabromdioxydi-*, $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_4 = C_6H_2Br_2(OH).CH_2N(CH_2)_4N.CH_2$. Aus dem zunächst entstehenden Bromhydrat erhält H die freie Verb., die bei 240 bis 242° schm. Auf das

hem. **332**, 214—226.

Acetat des Dibrom-o-oxybenzylbromids wirkt Piperazin in Ac ein unter Bildung der *Verb.* $C_{22}H_{22}O_4N_2Br_4$, Smp. 199 bis 201°. man anstatt Aceton Xylol an, so wird die Acetylgruppe abge Beim Kochen der bei 240 bis 242° schm. Verb. mit Essigsäurea entsteht unter Abspaltung des basischen Restes das *Diacetat bromsaligenins* (Smp. 71°). Aus Dibrom-o-acetoxybenzylbrom *Tetrahydrochinolin* erhält man beim Erhitzen in Xylollsg. di $C_{18}H_{17}O_2NBr_2$, feine, bei 105° schm. Nadeln. Wird auch dur tylieren von *Dibrom-o-oxybenzyltetrahydrochinolin*, $C_{16}H_{15}ONBr_2$ $.C_6H_2Br_2.CH_2NC_9H_{10}$ (feine, bei 113 bis 114° schm. Nadeln) e Aus *Methylanilin* und Dibrom-o-acetoxybenzylbromid entsteht *o-acetoxybenzylmethylanilin*, $C_{16}H_{15}O_2NBr_2$, Nädelchen, Smp. 91° durch alkoh. KOH zu *Dibrom-o-oxybenzylmethylanilin*, $C_{14}H_{13}$ (Smp. 67 bis 68°) verseift.

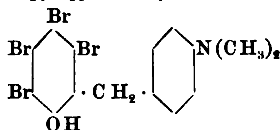
K. Auwers. Über die Kondensationsprodukte aus Pseudop mit Dimethylanilin und analogen tertiären Basen [1]). — In dem mentellen Teile dieser sehr umfangreichen Arbeit gibt Vf. einen aus verschiedenen, als Dissertationen eingereichten Arbeiten, in hierbei sämtliche Verbb. im Sinne der nunmehr richtig erkannt fassung formuliert. Die Arbeit enthält Angaben über Darst. und schaften der angeführten Verbb., sowie eine Beschreibung der wich Versuche, soweit sie nicht schon in früheren Mitteilungen veröff sind. I. *Über das Kondensationsprod. von Dibrom-p-oxypseud bromid mit Dimethylanilin und seine Derivate, bearbeitet von R.* In dieser Versuchsreihe sollte ermittelt werden, ob die aus phenolen und Dimethylanilin entstehenden Verbb. echte Pheno betaïnartige Substanzen seien, und ob in diesen Körpern eine d Bindung enthalten ist. *2,5-Dimethyl-3,6-dibrom-4-oxy-4'-dimethy diphenylmethan*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH).CH_2.C_6H_4N(CH_3)_2$ (Smp. gibt beim Erhitzen mit CH_3COCl im Rohr auf 150° ein bei 145° schm. *Acetylderivat*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6(CH_3)_2Br_2O(C$ Besser erhält man diese Acetylverb. beim $^1/_2$ stündigen Kochen d mit Essigsäureanhydrid. Das Acetat (flache, büschelförmig verw Nadeln) wird von wäss. Alkali nicht angegriffen und gibt mit Bzl.-Lsg. ein Chlorhydrat (Nadeln, Smp. 270 bis 273°). *Jodn der Acetylverb.*, $C_{20}H_{24}O_2NBr_2J$, in Bzl.-Lsg. mit Jodmethyl be hitzen entstehend. Derbe Kriställchen (aus Chlf. und Ligroin) 169 bis 171°. Aus dem Jodmethylat der Base (Smp. 124°) ka die gleiche Verb. erhalten, wenn man dieses mit Essigsäurea kocht, bis eben Lsg. eingetreten ist. Beim längeren Erhitze CH_3J abgespalten, und es resultiert dann das Acetat vom Smp. 145°. *4'-Trimethylammoniumbase des 2,5-Dimethyl-3,6-dibrom diphenylmethans*, $C_6Br_2(CH_3)_2(OH).CH_2.C_6H_4N(CH_3)_3.OH$, e bei Einw. von verd. NaOH auf das Jodmethylat der bei 124° Base. Derbe, prismatische Säulen (aus verd. A.), Smp. 208°. $C_{18}H_{22}O_4N_2Br_2$, Nädelchen, Smp. 212 bis 214° unter Zers. *Chlor* feine, bei 225 bis 226° schm. Nädelchen. Das Jodid ist mit de methylat der bei 124° schm. Base identisch, bildet derbe, länglich

[1]) Ann. Chem. **334**, 264—342.

ınd geht beim längeren Erhitzen mit Xylol unter Ab-
I_3J in die bei 124° schm. Base über. Erhitzt man die
ımmoniumbase kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, so
Abspaltung von CH_3OH das bei 144 bis 145° schm.
t man hingegen die Base mit Essigsäureanhydrid und
über Ätzkalk verdunsten, so erhält man nach dem
des Reaktionsprod. aus Bzl. bei 65 bis 66° schm.
Verb., die das essigsaure Salz eines Acetylprod., das
eisessig enthält, darstellt. In W. ist dieses essigsaure
g. wird durch NH_3 nicht gefällt, während nachträg-
die bei 208° schm. Base liefert. Gibt man zu einer
cetats HCl, so erhält man das entsprechende *Chlor-*
$_2NClBr_2$, weiße, bei 205 bis 207° unter Zers. schm.
liesem Chlorhydrat gewinnt man mit AgOH die freie
$Br_2 = (C_2H_3O_2)C_6Br_2(CH_3)_2 . CH_2 . C_6H_4N(CH_3)_3OH$,
linische, blätterige, hygroskopische Masse, die bei 95°
120° sich lebhaft zers. Kochen mit Essigäther ver-
das bei 144 bis 145° schm. Acetat. *2,5-Dimethyl-*
-3'-brom-4'-dimethylamidodiphenylmethan, $C_{17}H_{18}ONBr_3$
$OH) . CH_2 . C_6H_3(Br)N(CH_3)_2$. Das *Bromhydrat* der
$C_{17}H_{19}ONBr_4$ (Nädelchen, Smp. 204°), erhält man bei
ıf die Eisessiglsg. der bei 124° schm. Base. Schon
W. spaltet das Bromhydrat HBr ab und liefert das
$_{18}ONBr_3$, lange, verfilzte Nädelchen, Smp. 99 bis 100°,
mit stark verd. NaOH in Lsg. gehen. Diese alkalische
Erkalten silberglänzende Blättchen einer noch nicht
sierten Verb. ab. *Acetylverb.*, $C_{19}H_{20}O_2NBr_3$, entsteht,
bei 144 bis 145° schm. Acetylverb. in Eisessiglsg. mit
ler das bei 99 bis 100° schm. Phenol mit Essigsäure-
Silberglänzende, große Blättchen (aus A.), Smp. 156
hydrat der Acetylverb., feine Nädelchen, Smp. 176°. —
Derivate des Dibrompseudocumenols, *bearbeitet von*
rch diese Versuche wird die Unrichtigkeit der zeitweise
tionsbasen angenommenen Betaïnformel erwiesen. *Me-*
brom-p-oxypseudocumylchlorids, $C_6Br_2(CH_3)_2(OCH_3)$
ch beim Einleiten von HCl in die Eisessiglsg. des Me-
ıbromoxypseudocumylalkohols. Lange, feine, bei 116
adeln. Das entsprechende *Bromid*, $C_{10}H_{11}OBr_3$, bildet
bei 122 bis 124° schm. Nadeln. *Jodid*, $C_{10}H_{11}OBr_2J$,
5°. Das Jodid gibt in Bzl. mit Anilin den *Methyläther*
oxypseudocumylanilins, $C_{16}H_{17}ONBr_2$, glasglänzende,
mp. 115 bis 116°. Die entsprechende *Piperidinverb.*,
bildet derbe, glasglänzende, schiefwinkelige Platten,
°. *Methyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylmethyl-*
NBr_2, derbe, farblose, bei 90 bis 91° schm. Prismen.
$I_{19}O_2NBr_2$, bildet sich beim Digerieren von Dibrom-p-
nylbromid mit Methylanilin in Bzl.-Lsg. Warzen-
ene Prismen, Smp. 102 bis 103°. Bei Einw. von CH_3J
ther und die Acetylverb. des Dibrom-p-oxypseudocumyl-
ntstand Trimethylphenylammoniumjodid neben dem

Methyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyljodids bzw. dem a acetylierten Jodid. Eine Anlagerung von Dimethylanilin an den äther und an die Acetylverb. des Dibrom-p-oxypseudocumyljodids nicht. Aus Dimethylanilin und Dibrom-p-oxypseudocumyljodid in Bzl.-Lsg. die *Verb.* $C_{17}H_{20}ONBr_2J = C_6Br_2(CH_3)_2(OH)CH_2$ $(CH_3)_2 . HJ$, perlmutterglänzende, weiße, bei 220° schm. Bl — III. *Über p-Oxyphenyltrimethylammoniumhydroxyd*, *bearbe* *O. Wehr.* Das *Jodhydrat* dieser Verb., $C_9H_{16}O_2NJ$ (derbe, gelbliche Platten, Smp. zwischen 190 und 201°), bildet sich, we eine methylalkoh. Lsg. von salzsaurem p-Amidophenol in der K wechselnd mit CH_3J und konz. KOH versetzt. Dieses Jodhyd beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von C *Acetylverb. des p-Dimethylamidophenols*, $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_3O_2$ $(CH_3)_2$, kleine weiße Nadeln oder Tafeln (aus verd. A.), Smp. 78 Hieraus entsteht beim Digerieren mit alkoh. KOH in derben K vom Smp. 75° das *p-Dimethylamidophenol*, $C_8H_{11}ON$. Die Ace des genannten Phenols bildet mit CH_3J das *Jodmethylat des* $C_{11}H_{16}O_2NJ$, kleine, schwach gelbliche Schüppchen, Smp. 192 b — IV. *Über Kondensationsprodd. von Dibrom-p-oxypseudocumy* *mit p-Amidodimethylanilin und anderen tertiären Basen*, *bearbe* *O. Wehr.* Ein *Monoacetyl-p-amidodimethylanilin*, $C_{10}H_{14}ON$ zende, graue, bei 129° schm. Nadeln), erhält man beim Verreil p-Amidodimethylanilin mit etwas mehr als der berechneten Essigsäureanhydrid. Eine *Diacetylverb.*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$ (zu Büsch einigte, bei 68 bis 69° schm. Nadeln), entsteht beim halbstündi wärmen der Monoacetylverb. mit Essigsäureanhydrid. *2,5-D* *3,6-dibrom-4-oxy-2'-dimethylamido-5'-amidodiphenylmethan*, $ON_2Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_2(OH) . CH_2 . C_6H_3(NH_2)N(CH_3)_2$. Das *hydrat* dieser Verb., $C_{17}H_{21}ON_2Br_3$ (Smp. 189 bis 190°), bild beim Vermischen der Bzl.-Lsgg. von Dibrom-p-oxypseudocumy und p-Amidodimethylanilin. Die freie Base bildet ein schmutzi bei 141 bis 142° schm. Pulver. Das *N-Acetat* der Base, $C_{19}H_{22}$C (gelbe, bei 223 bis 224° schm. Schüppchen), kann man entwede Acetylieren der Base, oder aus Pseudocumenoltribromid und den acetyl-p-amidodimethylanilin gewinnen. Längeres Kochen des N- mit Essigsäureanhydrid führt zu dem alkaliunl. *Diacetat*, $C_{21}H_{24}$C schwach gelbliche, bei 138 bis 139° schm. Blättchen. *Jodäth* *2,5-Dimethyl-3,6-dibrom-4-oxy-4'-dimethylamidodiphenylmethans* $ONBr_2J$; die Anlagerung von C_2H_5J erfolgt beim Kochen mit Bzl. gelösten tertiären Base. Gelblichweißes Kristallpulver, Sm bis 173°. Sd. Xylol spaltet C_2H_5J ab und liefert die bei 124 Base. Beim Kochen mit KOH gibt das Jodäthylat die *Ammoni* $C_{19}H_{25}O_2NBr_2$, weiße, bei 189 bis 190° schm. Blättchen. *2,5-D* *3,6-dibrom-4-oxy-4'-diäthylamidodiphenylmethan.* Die *Acetylverb* Base, $C_{21}H_{25}O_2NBr_2$, bildet weiße, glänzende Schüppchen, Sm bis 140°. *Jodmethylat der Acetylverb.*, $C_{22}H_{28}O_2NBr_2J$, weiße, bis 192° schm. Blättchen. *2,5-Dimethyl-3,6-dibrom-4-oxy-3* *4'-diäthylamidodiphenylmethan*, $C_{19}H_{22}ONBr_3$, entsteht bei Bron in Eisessiglsg. neben dem Bromhydrat der Base. Als krümelige Aufbewahren verharzende Masse erhält man das Bromprod. a

ten Bromhydrat beim Kochen mit W. V. *Über Kon-von Dibrom-p-oxymesitylbromid mit Dimethylanilin und earbeitet von O. Hähnle. 3,5-Dimethyl-2,6-dibrom-'amidodiphenylmethan*, $C_{17}H_{19}ONBr_2$ (derbe, bei 128° Das *Bromhydrat* dieser Base, $C_{17}H_{20}ONBr_3$ (seide-twa 250° schm. Blättchen), erhält man bei Einw. von uf die Bzl.-Lsg. des Dibrom-p-oxymesitylbromids. Das ols, $C_{19}H_{21}O_2NBr_2$, bildet feine, weiße, bei 145 bis leln. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{22}ONBr_2J$, gelbe Kristalle (aus 93 bis 196° unter Gasentw. *Acetylverb. des Jodmethy-*Br$_2$J, weißes, bei 184 bis 185° schm. Pulver. Die dem prechende quaternäre *Base*, $C_{18}H_{23}O_2NBr_2$, bildet perl-, weiße Blättchen oder farblose, stark glasglänzende zt keinen scharfen Smp. (188 bis 191°, 174 bis 177°). *5-dibrom-4-oxy-3'-brom-4'-dimethylamidodiphenylmethan*, hell rosa gefärbte Nadeln (aus verd. A.), Smp. 135°. H$_{19}$ONBr$_4$, lichtgraue, fettglänzende, bei 224 bis 224,5° *Acetylverb.*, $C_{19}H_{20}O_2NBr_3$, glasglänzende, bei 150 . Nadeln. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{21}ONBr_3J$, feine, gelbe 2 bis 173° unter Zers., spaltet beim Kochen mit Xylol *-Dimethyl-2,6-dibrom-4-oxy-4'-diäthylamidodiphenyl-*)NBr$_2$, rhombische, bei 132 bis 133° schm. Tafeln. H$_{24}$ONBr$_3$, weiße, seideglänzende Nadeln, Smp. 278 bis . VI. *Über das Kondensationsprod. von Tetrabrom-d mit Dimethylanilin, bearbeitet von R. Zaubitzer.* Da nde Untersuchung das genannte Reaktionsprod. kein werden nur einige Derivate davon beschrieben. Aus den onenten entsteht das *Bromhydrat*, $C_{15}H_{14}ONBr_5$ (silber-213 bis 214° schm. Nadeln). Hieraus resultiert mit e *Base* $C_{15}H_{13}ONBr_4$:



e Säulen, Smp. 121 bis 123°. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{16}ONBr_4J$, 5 bis 166° schm. Nadeln. — VII. *Beweis, daß die Kon-aus Pseudophenolen und Dimethylanilin nicht Salze von sind, bearbeitet von W. Strecker.* Zu dieser Beweis-das Tetrabromderivat des p-Kresols nicht bloß durch ribrom-p-kresol, sondern auch aus o-Brom-p-oxybenzyl-lt. Um letzteren Alkohol zu gewinnen, wurde m-Brom-H-Lsg. mit 40%iger HCOH 10 Tage bei Zimmer-sen und dann durch CO_2 der Alkohol ausgefällt. Aus ann den *o-Brom-p-oxybenzylalkohol*, $C_6H_3Br(OH)CH_2OH$, enden, bei 137 bis 138° schm. Nädelchen. Bromiert man Eisessiglsg., so gelangt man zu dem bei 122° schm. *Tri-bromid.* $C_7H_4OBr_4$. Letzteres gibt in Bzl.-Lsg. mit Di-*Bromhydrat des 2,3,5-Tribrom-4-oxy-4'-dimethylamido-* $C_{15}H_{15}ONBr_4$ (kleine, schimmernde Blättchen, Smp.

224 bis 225°). Die mit NaOH hieraus bereitete freie *Base*, $C_{15}H_{14}$ bildet kurze, derbe, bei 127° schm. Nadeln. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{17}O$ gelbliches, bei 171 bis 173° schm. Kristallpulver, das mit NaO bei 210 bis 212° schm. Ammoniumbase gibt. Für die zweite zu Beweise nötige Versuchsreihe wurde p-Äthylphenol über das Pent derivat und das p-Oxytribromstyrol hinweg in das 4fach ge Pseudophenol, $C_6HBr_3(OH).CHBr.CH_3$, verwandelt. Letzteres mit Dimethylanilin ein bei 202 bis 207° schm. *Bromhydrat*, $C_{16}H_{17}$ Das hieraus gewonnene *2,3,5-Tribrom-4-oxy-4'-dimethylamido phenyläthan*, $C_{16}H_{16}ONBr_3$, bildet weiße, derbe, bei 108° schm. *Jodhydrat*, $C_{16}H_{17}ONBr_3J$, gelbe, glänzende Kristalle, Smp. 185°, die im Gegensatz zu dem oben beschriebenen isomeren Jodm in verd. NaOH l. sind. CO_2 fällt aus dieser Lsg. die bei 108 Base. — VIII. *Beweis, daß die fraglichen Kondensationsprodd. D des Diphenylmethans sind, bearbeitet von W. Strecker.* Die Re des 2,5-Dimethyl-3,6-dibrom-4-oxy-4'-dimethylamidodiphenyl mit Zn-Staub und Eisessig oder mit Natriumamalgam in alk Lsg. führte zum *2,5-Dimethyl-6-brom-4-oxy-4'-dimethylamidodi methan*, $C_{17}H_{20}ONBr$ (Smp. 155 bis 157°). Na in sd. A. red. di Dibromverb. zu *2,5-Dimethyl-4-oxy-4'-dimethylamidodiphenyl* $C_{17}H_{21}ON$ (Smp. 153 bis 155°). Das *3,5-Dibrom-4-oxy-4'-di amidodiphenylmethan* (bräunliches, in Alkalien l. Öl) wird in Form *Bromhydrats*, $C_{15}H_{16}ONBr_3$ (Smp. 118 bis 122°?), erhalten, wen Bzl.-Lsgg. von Dimethylanilin und Dibrom-p-oxybenzylbromid ander reagieren läßt. *Jodmethylat*, $C_{16}H_{18}ONBr_2J$, perlmutterglä Blättchen, die bei 165 bis 170° schm. und bei 175° sich zers. das aus Dibrom-p-oxybenzylbromid und Dimethylanilin gew Kondensationsprod. in absolutem A. mit Na red., so gelangt ma *4-Oxy-4'-dimethylamidodiphenylmethan*, $C_{15}H_{17}ON$ (derbe, glä Prismen, Smp. 108 bis 109°). *Benzoylverb.*, $C_{22}H_{21}O_2N$ (glä Blättchen, Smp. 118 bis 118,5°). Führt man das nach Coh Fischer bereitete 4-Amido-4'-dimethylamidodiphenylmethan NOOH in das entsprechende Phenol über, so stimmt dieses i seinen Eigenschaften mit obigem bei 108 bis 109° schm. Prod. ü

Paul Cohn und P. Friedländer. Über die Darstellu Glycerinderivaten aromatischer Basen[1]). — Vff. stellten Glycerind aromatischer Basen unter etwas abweichenden Bedingungen he setzten zu einer Lsg. von *p-Toluidin* in einer ausreichenden verd. A. 1 Mol.-Gew. Epichlorhydrin. Die klare Fl. trübt sic kurzer Zeit unter starker Erwärmung, und das abgeschiedene Öl e bald zu einer harten Kristallmasse. Die quantitativ verlaufen setzung besteht in einer Aufspaltung der Äthylenoxydbindung direkter Anlagerung von p-Toluidin. Die entstehende Verb. $C_{10}H_1$ hat Smp. 81 bis 82°. In alkoh. Lsg. entsteht daraus mit N äthylat langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen $CH_3.C_6$ $.CH_2.CH(OH).CH_2.O.C_2H_5$, farblose Nadeln, Smp. 41 bis 42°. wird Cl gegen den Toluidinrest ausgetauscht, wenn man die Ve

[1]) Ber. 37, 3034—3036.

'oluidin auf etwa 155° erhitzt. Es entsteht $C_{17}H_{22}ON_2$, Smp. 113,5°. Daß sekundäre Basen vorliegen, zeigt ; normalen Nitrosamins, $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$, bei Einw. von alzsaure Lsg. Gelblich gefärbte Nadeln, Smp. 70,5°. aus dem Ditoluidinprod. ein Dinitrosamin, $C_{17}H_{20}O_3N_4$, ädelchen, Smp. 223°. Analog verlaufen auch die Rkk. anderen aromatischen Aminen, Diaminen und deren ld., worüber anderwärts berichtet wird. *Frw.*

sser in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Nitrotischer Amine aus den entsprechenden Phtalimiden. 874][1]). — Verwendet man im Verfahren des Patentes att der Nitrophtalimide die Nitrophtalaminsäuren, so zungen schon bei gewöhnlichem Drucke vor sich, wobei zungsprodd. erhalten werden, da die zu erwartenden im Momente des Entstehens unter Wasserabspaltung on Phtalimide übergehen. *Oett.*

ı s. Reaktionen für den mikrochemischen Nachweis n[3]). — Die Arbeit soll das Auffinden der bekannteren en erleichtern. Es werden deshalb Kennzeichen für gen organischer Basen aufgestellt und die Zerlegungen n besprochen. *Fu.*

oblin. Anilin-Toluidinöle aus kaukasischer Naphta. — Der Zweck der Untersuchung war, festzustellen, aus *Anilin* und *Toluidinen*, welche nach dem von w patentierten Verfahren in der Fabrik zu Kineschma ı) aus *kaukasischer Naphta* erhalten werden, mit den sch ist, welche in Rußland von ausländischen Fabriken Vf. untersuchte 2 Öle: Nr. 1 (Sdp. der Hauptportion ! (Sdp. der Hauptportion 191 bis 192°). Er gelangte ıltaten: In Nr. 1 überwiegt das Anilin, Toluidine befinden imengung. Unter ihnen ist hauptsächlich o-Toluidin hl die qualitativen Rkk. des Öles Nr. 1 als auch die e, bei 182° siedende Fraktion zeigen eine genügende den im Handel befindlichen Ölen der Fabrik Clayton en sich von ihnen nur durch das Vorhandensein von Öl Nr. 2 überwiegen die Toluidine, von denen alle nachgewiesen worden sind, während Anilin nur als handen ist. In der Portion Sdp. 191 bis 192° des Öles din nicht vorhanden, wohl aber o- und m-Toluidin und ngung. *Lw.*

oedtker. Über die Bildung der Chloraniline[5]). — on des Nitrobenzols durch Sn und HCl entsteht außer *oranilin*, welches sich beim Destillieren mit Wasserer absetzt. Die Rk. kann durch folgende Gleichung den: $C_6H_5.NO_2 + HCl + 2H_2 = Cl.C_6H_4.NH_2$ *Ba.*

25, 356. — [2]) Daselbst 24, 912. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 680—711. — [5]) Compt. 1175.

P. Brenans. Jodierungsprodukte des m-Nitranilins [1]. -
man eine essigsaure Lsg. von Chlorjod in eine essigsaure I
m-Nitranilin, die auf 80° erhitzt ist, gießt, so entsteht unter S
entw. ein Niederschlag. Die Masse wird 2 Stunden auf dem Wa
erhitzt, dann in sd. W. gegossen. Nachdem man einen Teil de
säure und den Jodüberschuß durch Wasserdampf entfernt hat
man die 3 Prodd. der Rk. durch fraktionierte Kristallisation: 1
jodnitranilin, 2. *Dijodnitranilin*, 3. *ein isomeres Dijodnitranil*
Konstitution der ersten Verb., $NH_2 . C_6H_3J . NO_2$ 1, 6, 3 (gelbe
Smp. 160,5°), wurde durch Überführung in Jodnitrobenzol, NO_2
1, 4, ermittelt. Auch die Konstitution der dritten Verb., NH
$. J_2 . NO_2$ 1, 2, 4, 3 (gelbe Prismen, Smp. 125°), wurde aufgeklärt
nitranilin wird in *Dijodnitrobenzol* übergeführt: $NO_2 . C_6H_3 . J$
Smp. 114°. Durch Reduktion desselben entsteht *Dijodanili*
$. C_6H_3 . J_2$ 1, 2, 6, Smp. 122°. — *Sekundäres Acetamid*, (CH_3 .
$. C_6H_3 . J_2$ 1, 2, 6, Smp. 147°. Farblose Nadeln.

P. Brenans. Jodierungsprodukte des m-Nitranilins [2].
untersucht das zweite in der vorstehend referierten Arbeit e
Dijodnitranilin. Die Konstitutionsermittelung ergab die Form
$. C_6H_2 . J_2 . NO_2$ 1, 2, 6, 3. Orangegelbe Nadeln, Smp. 149°.
Ligroin. — *Dijodnitrobenzol*, $NO_2 . C_6H_3 . J_2$ 1, 2, 4. Gelbe B
Smp. 101°. Unl. in Ligroin. — *Dijodanilin*, 1, 2, 4. Farblose Nade
96°. — *Sekundäres Acetamid*, Smp. 93°. — *Dijodphenol*, Smp. 7

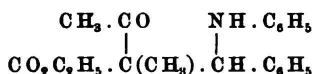
The Clayton Aniline Co. Limited in Clayton, Ma
Verfahren zur Darstellung von Paranitranilin. [D. R.-P. Nr. 14
— *p-Nitrochlorbenzol* wird mit NH_3 im Überschuß auf 130
(je mehr NH_3, um so niedriger die Temperatur) erhitzt.

M. Busch. Über das Verhalten magnesiumorganischer
dungen zu Benzylidenanilin [4]. — Vf. erhielt durch Einw. von Ma
halogenalkyl auf Benzylidenanilin Additionsprodd., welche durc
alkylierten Benzylanilinen zerlegt werden, die das Alkyl am
kohlenstoff des Benzyls tragen. *C-Methylbenzylanilin* (*α-Anil*
benzol), $C_6H_5-NH-CH(CH_3)-C_6H_5$, mit Magnesiummethyljod
flüssiges, farb- und fast geruchloses Öl, Sdp.$_{20}$ 183°. *Nitrat*,
$. HNO_3$, schöne, weiße, glänzende Nadeln, ll. in A., Smp. 162 l
HCl-Salz, $C_{14}H_{15}N . HCl$, weiße Nadeln, ziemlich ll. in W.,
Smp. 184 bis 185°. *Sulfat*, $(C_{14}H_{15}N)_2 . H_2SO_4$, gut ausgebildet
seitig begrenzte, monokline Täfelchen, Smp. 142 bis 143°. *Ni*
$C_6H_5-N(NO)-CH(CH_3)-C_6H_5$, bräunlich gelbes Öl. *Nitrosoverb*
Öl. *α-Phenyl-b-phenyl-b-phenyläthylharnstoff*, $C_6H_5-N[-CH(C_6H$
$-CO-NH-C_6H_5)]$, mittels Phenylcyanats, prächtige, vierseitig
winklig begrenzte, wasserhelle Tafeln aus Ä.-Gasolin, derbe Blä
A., ll. in A., Ä., Bzl., schwerl. in Gasolin, Smp. 94 bis 95°. *I*
anilidomethan, $C_6H_5-NH-CH(C_6H_5)_2$, mit Phenylmagnesiumjo
dickflüssiges Öl. *HCl-Salz*, $C_{19}H_{17}N . HCl$, glänzende, fast
Nadeln aus A., ziemlich schwerl. in absolutem A., fast unl.
Smp. 199°.

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1503—1505. — [2]) Daselbst **139**, 63—65; I
chim. [3] **31**, 972—979. — [3]) Patentbl. **25**, 356. — [4]) Ber. **37**, 2691-

rancis Ernest Francis und Millicent Taylor. Die Addi-rodukte von Benzylidenanilin mit Acetessigester und Methylacet-ter [1]). — Entgegen der allgemeinen Ansicht nehmen Morrell ellars an [2]), daß aus Benzylidenanilin und Acetessigester nur erb. entsteht. Vff. halten es für wahrscheinlicher, daß sich dabei nere, Enol- und Keto-form, bilden, und daß die Einstellung des gewichtes zwischen beiden Formen durch Katalysatoren — Pi- oder Natriumäthylat — beschleunigt wird. Schwieriger und emäß nur in der Ketoform bildet sich der *Benzylidenanilinmethyl-igester,*



hielten ihn durch wochenlange Einw. von Benzylidenanilin auf lacetessigester, wobei die Ggw. von Katalysatoren keine Änderung brachte; Smp. 123°; Mol.-Gew. in Nitrobenzollsg. und in Bzllsg., . bestimmt, nahezu normal und mit der Zeit kaum abnehmend; bei Ggw. von Piperidin in Bzllsg. stabil. Das Hydrochlorid des schm. bei 61° und zers. sich an der Luft. — Homologe Prodd. hyl- oder Benzylacetessigester konnten nicht erhalten werden. *A.*

harles Mayer. Kondensation der Phenole und der aromatischen mit Benzylidenanilin [3]). — Beim Auflösen von α-Naphtylamin *enzylidenanilin* in Essigsäure scheidet sich nach längerer Zeit ein lben prismatischen Kristallen gebildeter Körper aus, Smp. 223°. nalyse ergibt die Formel $C_{48}H_{34}N_2$. Vf. hält ihn für ein *Tetra-dinaphtyldihydroparadiazin.* Mit β-Naphtylamin oder p-Nitranilin ichts erhalten. — *Kondensation von Benzylidenanilin mit α-Naphtol,* ON, orangefarbene Kristalle, Smp. 158°. Der Körper scheint ch mit einem von Betti aus α-Naphtol, Benzaldehyd und Anilin nenen, ist also ein *Triphenyldihydronaphtometoxazin.* — *Kon-ion von Benzylidenanilin mit Resorcin*, weiße Kristalle, die sich m Schmelzen zers., l. in A., unl. in Ä. und Bzl. *Ba.*

arl Goldschmidt. Über die Bereitung von Mono- und Di-anilin [4]). — Das aus HCOH und Anilin entstehende *Anhydro-dehydanilin*, $C_6H_5N:CH_2$, gibt, mit Sn und HCl red., *Monomethyl-* Läßt man auf die salzsaure Lsg. des letzteren HCOH einwirken, ält man die *Verb.* $C_6H_5NCH_3 . CH_2Cl$, die bei der Reduktion *ylanilin* liefert. *Tr.*

heodor St. Warunis und Franz Sachs. Über das ω-Cyan-ylanilin [5]). — Vff. berichten über die Darst. des *ω-Cyandimethyl-* und einiger Derivate desselben. *ω-Cyandimethylanilin (Methyl-ethylanilin)*, $C_6H_5N(-CH_3, -CH_2CN)$, durch Erhitzen von nethylanilin mit Formaldehydcyanhydrin, farblose Fl., Sdp.$_{21}$ 161 3°. Als Nebenprod. entstand durch Verseifung des Formaldehyd-drins *Glycolsäureamid* vom Smp. 120°. *Dimethylanilin-ω-car-reamid (Methylphenylglycocollamid)*, $C_6H_5-N(CH_3)-CH_2-CO-NH_2$.

Chem. Soc. J. 85, 998—1001. — [2]) Daselbst 83, 1292; JB. f. 1903, — [3]) Compt. rend. 138, 1612—1613. — [4]) Chemikerzeit. 28, 1229. — 37, 2636—2639; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1192.

aus dem Nitril mit konz. H_2SO_4 und Fällen mit NH_3, atlasglänzen weiße Prismen aus W., Smp. 163°. *Dimethylanilin-ω-carbonsä (Methylphenylglycin)*, $C_6H_5-N(CH_3)-CH_2-COOH$, durch Verseif des Nitrils, Smp. 204° unter Gasentw. *p-Nitroso-ω-cyandimethylan* $ON-C_6H_4-N(CH_3)-CH_2-CN$, mit Natriumnitrit, Smp. 114 bis 1 *Kondensationsprod. mit p-Nitrobenzylcyanid*, $(NO_2)C_6H_4-C(CN)$ $-C_6H_4-N(CH_3)-CH_2-CN$, Smp. 195°. *Methyl-p-nitrosophenylglyco amid*, $ON-C_6H_4-N(CH_3)-CH_2-CO-NH_2$, schwerl. in A., unl. in Bzl., Smp. 179°. *Kondensationsprod. mit Malonitril*, $(CN)_2C=N-C$ $-N(CH_3)-CH_2-CO-NH_2$, rote Kristalle aus A., Smp. 211°. *Kon sationsprod. mit p-Nitrobenzylcyanid*, $(NO_2)C_6H_4-C(CN)=N-C$ $-N(CH_3)-CH_2-CO-NH_2$, braune Kristalle aus A., Smp. 229°. *Nit amin des Anilidoessigsäurenitrils*, $C_6H_5-N(NO)-CH_2-CN$, Smp. 51 52°. *Nitrosamin des Anilidoessigsäureamids*, $C_6H_5-N(NO)-CH_2-$ $-NH_2$, Smp. 143°. W

Hans Bucherer. Über das ω-Cyandimethylanilin [1]. — von Theodor St. Warunis und Franz Sachs [2] dargestellte *ω-Cy dimethylanilin* ist vom Vf. bereits früher erhalten worden durch wärmen einer wäss. Lsg. von 134 g oxymethylensulfosaurem Na, $.CH_2.SO_3Na$ (aus Formaldehyd und $NaHSO_3$) und 107 g Mo methylanilin auf dem Wasserbade, bis das Monomethylanilin verschw den war, und Zufügen einer wäss. Lsg. von 65 g KCN. Das erhalt Öl wurde durch Schütteln bzw. Rühren mit verd. HCl gereinigt. der Kälte gab das Nitril mit konz. H_2SO_4 das entsprechende Sä amid, Smp. 160° (im rohen Zustande). Durch Verseifung auf Wasserbade mit konz. HCl entstand das durch seine Kristallfo charakteristische Chlorhydrat des *Methylphenylglycins*. Fr

C. Loring Jackson und Latham Clarke. Über Additio produkte mit Dimethylanilin. [Vorläufige Mitteilung] [3]. — Vff. schreiben einige von ihnen dargestellte Additionsprodd. substituie Nitrobenzole bzw. substituierter Chinone mit Dimethylanilin. *1, 3, 5- chlortrinitrobenzol und Dimethylanilin*, $C_6Cl_3(NO_2)_3.C_6H_5N(CH$ braunrote Prismen, Smp. 78°. *1, 3, 5-Tribromtrinitrobenzol und methylanilin*, $C_6Br_3(NO_2)_3.C_6H_5N(CH_3)_2$, dunkelbraune, bei 50° zers. Prismen. *3-Brom-2, 4, 6-trinitrotoluol und Dimethylanilin*, $-C_6HBr(NO_2)_3.C_6H_5N(CH_3)_2$, dunkelrote Prismen, Smp. 120°. *1, 3, Tetrachlordinitrobenzol und Dimethylanilin*, $C_6Cl_4(NO_2)_2.C_6H_5N(CH$ orangegelbe Prismen, Smp. 113°. *4-Brom-3, 5-dinitrobenzoësäure-Ät ester und Dimethylanilin*, $C_6H_2Br(NO_2)_2COOC_2H_5.C_6H_5N(CH$ breite, orangerote Prismen, Smp. 56°. *1, 3, 5-Trijoddinitrobenzol Dimethylanilin*, $C_6HJ_3(NO_2)_2.C_6H_5N(CH_3)_2$, blaßgelbe Prismen, S ungefähr 160°. *1, 3, 5-Trianilinodinitrobenzol und Dimethylan* $(C_6H_5NH)_3C_6H(NO_2)_2.C_6H_5N(CH_3)_2$, gut ausgebildete, dunkelbra rote Prismen, Smp. 120°. *Chloranil und Dimethylanilin*, C_6Cl $.C_6H_5N(CH_3)_2$, abgestumpfte, schmale Prismen von dunkelblauer Fa mit Bronzeglanz, deren Lsg. intensiv blau ist, ist nicht identisch dem von Wichelhaus [4] untersuchten violettblauen Farbstoff.

---

[1]) Ber. **37**, 2825. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 178—180. — [4]) Ber. **14**, 1952; JB. f. 1881, S. 1334.

non und Dimethylanilin, $C_6HCl_3O_2 . C_6H_5N(CH_3)_2$, schmale, ab-
pfte Prismen von dunkelblauer Farbe mit Bronzeglanz, l. in Ä.,
ceton, Smp. 65°. *Wt.*

alter Noel Hartley. Das Absorptionsspektrum von p-Nitroso-
ylanilin [1]). — Die optischen Eigenschaften von *p-Nitrosophenol*
ioxim) liegen zwischen denen von Chinon und Chinondioxim;
mmen weniger zu einer chinoiden Konstitution dieser drei Verbb.
Peroxydformeln, z. B. $C_6H_4\langle {O \atop N.OH}$. Zur Prüfung der optischen
ng der NO-Gruppe ist aus verschiedenen Gründen das *p-Nitroso-*
ylanilin besonders geeignet. Sein Absorptionsspektrum in Lsgg.
edener Konz. und Schichtdicke wurde photographisch aufge-
n; die Ergebnisse sind tabellarisch und graphisch wiedergegeben.
keren Lsgg. wird nur ein kontinuierlicher Streifen im Gelb und
durchgelassen, in dünnen Schichten verd. Lsgg. außerdem ein
Streifen im Ultraviolett; durch Kombination mit einer Lsg. von
insalz, die den ersteren Streifen abblendet, läßt sich daher ein
olettfilter darstellen. — Das Spektrum ist charakteristisch für
osoverbb., aber gänzlich verschieden von dem des p-Nitroso-
s; das letztere ist daher in Lsg. wahrscheinlich ein Gemisch der
eren Formen Chinonoxim und Nitrosophenol. — Alkylsubstituierte
e und Aniline absorbieren nur im Ultraviolett; die Absorption
tbaren Tle. des Spektrums wird erst durch die NO-Gruppe hin-
agen, die daher im Benzolring als *Chromogen* anzusehen ist. *A.*

. Raken. Die Umwandlung von Diphenylnitrosamin in p-Nitroso-
ylamin und deren Geschwindigkeit [2]). — Die Geschwindigkeit
Rk. wurde mit Hilfe des Kolorimeters gemessen. Die Nitrosobase
lkoh. Lsg. gelb, während das *Diphenylnitrosamin* fast farblos ist.
eichmäßige Resultate zu erhalten, mußte man dieses in einer
tmosphäre darstellen. Die Rk. erwies sich als monomolekular.
schwindigkeitskonstante K ist proportional der Konz. der HCl, die
alysator der Rk. dient. In absolutem A. bei 35° (Zeit in Stunden)
gefunden für

1 Mol. HCl	2 Moll. HCl	3 Moll. HCl
$K = 0{,}0081$	$K = 0{,}018$	$K = 0{,}026$

ztere Zahl sinkt in 92,5 Proz. A. auf 0,0026. Der Temperatur-
ient beträgt ungefähr 5 für 10°. Die Farbe der freien Nitroso-
nd ihrer HCl-Lsg. (in absolutem A.) ist identisch. Man muß
annehmen, daß in verd. Lsgg., in denen jene Beziehung streng
, keine nennenswerte Salzbildung zwischen p-Nitrosodiphenylamin
Cl eintritt. *Fu.*

oseph Turner in Huddersfield, England. Verfahren zur Dar-
g eines gelben Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 152406] [3]). — Zur
des *gelben Farbstoffs,* welcher Wolle, Seide und Jute in grün-
, lichtbeständigen Tönen anfärbt, wird die durch Kondensation
lfanilsaurem Natrium mit m-Dinitrochlorbenzol erhältliche *m-Di-*
phenylamin-p-sulfosäure nitriert. *Sd.*

Chem. Soc. J. **85**, 1010—1018. — [2]) Koninklijke Akademie van
schappen te Amsterdam 1903, S. 267—269. — [3]) Patentbl. **25**, 1094.

Frédéric Reverdin und Ernst Delétra. Chlor
Nitroderivate des 4-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamins [1]). — I
gleichzeitigen Oxydation und Chlorierung des 3-Nitro-4-ami
nitrodiphenylamins nicht das Chlornitroderivat, sondern ei
chinondinitrophenylimid erhalten wurde, stellten Vff. die
derivate des Oxydinitrodiphenylamins durch Nitrierung des
oxydinitrodiphenylamins dar. *3-Nitro-4-amino-2', 4'-dinitrodi*
kleine, rotbraune Nadeln aus Essigsäure, Smp. 226°. *Tric*
dinitrophenylimid [2]), $C_{12}H_4Cl_3N_3O_5$, Smp. 211°. Hydroxylv
211°. Acetylverb., Smp. 153°. *Nitro-3-chlor-4-acetoxy-2'*
diphenylamin, $C_6H_2(NO_2)(Cl)(O{-}C_2H_3O){-}NH{-}C_6H_3(NO_2)_2$, a
4-acetoxy-2',4'-dinitrodiphenylamin, vom Smp. 156° mit
HNO_3, schöne, orangegelbe Prismen aus Essigsäure, Nadelı
Aceton, unl. in Ligroin, wl. in A., Ä., Smp. 177,5 bis 178°.
4-oxy-2', 4', 6'-trinitrodiphenylamin, $C_6H_3(OH)(Cl)NHC_6H_2($
[4] [3] [
dem Chloraminophenol $C_6H_3(OH){-}Cl{-}NH_2$ (1,2,4) mit Pil
dunkelrote, prismatische Kristalle, Smp. 185,5°. *Acetylver*
farbige Prismen, Smp. 173°, ist von obiger Acetylverb. vom
bis 178° gänzlich verschieden. *Oxychlornitrodinitrodiphenyl*
$(OH)(Cl)(NO_2){-}NH{-}C_6H_3(NO_2)_2$, aus dem Chlornitroar
[4] [3] [5] [2', 4']
$C_6H_2(OH)(Cl)(NH_2)(NO_2)$ 1,2,4,6 mit Chlordinitrobenzol
goldgelbe Nadeln, Smp. 232°. *Acetylverb.*, braungelbe Prisme
essig, Smp. 188,5°. *Nitro-2-chlor-4-acetoxy-2', 4'-dinitrodi*
$C_6H_2(Cl)(O{-}C_2H_3O)(NO_2){-}NH{-}C_6H_3(NO_2)_2$, aus 2-Chlor
[2] [4] [2', 4']
2',4'-dinitrodiphenylamin vom Smp. 170°, schöne, citroneng
matische Kristalle aus Aceton, Smp. 134,5°. *Hydroxylver*
citronengelbe, prismatische Nadeln, Smp. 232,5°. *Mononitro-3*
4-acetoxy-2', 4'-dinitrodiphenylamin, $C_6H(NO_2)(Cl_2)(O{-}C_2$
$-C_6H_3(NO_2)_2$, aus 3,5-Dichlor-4-acetoxy-2',4'-dinitrodi
citronengelbe Prismen, Smp. 177,5°. *Hydroxylverb.*, kleine, o
prismatische Kristalle, l. in Essigsäure, Aceton, wl. in A., Ä.,
unl. in Ligroin, Smp. 235°. *Na-Salz*, rote, glänzende
3,5-Dichlor-4-oxy-2', 4', 6'-trinitrodiphenylamin, $C_6H_2(Cl_2)$
$-C_6H_2(NO_2)_3$, aus dem Dichloraminophenol $C_6H_2(OH)($
1,2,4,6 mit Pikrylchlorid, glänzende, gelbbraune Prismen,
Acetylverb., grünlichgelbe Blättchen, Smp. 259°. *Dinitro-4-ac*
dinitrodiphenylamin, $C_6H_2(NO_2)_2(O{-}C_2H_3O){-}NH{-}C_6H_3(N$
[4] [
dem 4-Acetoxy-2',4'-dinitrodiphenylamin, große, braungelb
aus reinem, schöne gelbe Nadeln aus verd. Aceton, l. in
Aceton, wl. in A., schwerl. in Ä., unl. in Ligroin, Smp. 161
der Verseifung das *Dinitro-4-oxy-2', 4'-dinitrodiphenylamin*, C
$(OH){-}NH{-}C_6H_3(NO_2)_2$, welches auch bei der Nitrierung u
[4] [2', 4']
folgenden Verseifung des p-Sulfotoluoläthers bzw. Diphenyl

[1]) Ber. 37, 1727—1732; Bull. soc. chim. [3] 31, 635—641
nat. [4] 17, 423—432. — [2]) Siehe Reverdin und Crépieux, Be
JB. f. 1903, S. 1193 ff.

ylamins erhalten wird, kleine, citronengelbe Nadeln aus
ı A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., sehr ll. in Aceton, Smp.
itrodiphenylamin-p-sulfotoluoläther, $C_6H_4(O-SO_2-C_6H_4$
$I_3(NO_2)_2$, grünlichgelbe Blättchen aus Essigsäure, braun-
ıe Nadeln aus mit W. verd. Aceton, ll. in Bzl., Aceton,
lich l. in A., wl. in Ligroin, unl. in W., Smp. 178,5°.
diphenylamin-p-sulfotoluoläther, $C_6H_2(O-SO_2-C_6H_4$
$H-C_6H_3(NO_2)_2$, feine, citronengelbe Nadeln, Smp.
xydinitrodiphenylamindinitrophenyläther, $C_6H_2[O-C_6H_3$
$IH-C_6H_3(NO_2)_2$, braungelbe Blättchen, Smp. 233°. *Wt.*

Über einige Amido- und Amidooxydiphenylamine [1]).
itet von H. Bots. — *Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenyl-*
$_2$, kann durch Kondensation von Dimethyl-p-phenylen-
ochinon (Erhitzen mit $ZnCl_2$ im CO_2-Strome auf 180°)
h Reduktion von *Phenolblau* gewonnen werden. Im
rd das Reaktionsprod. in Essigsäure gelöst, durch H_2S
nd dann mit Soda gefällt. Das aus W. unter Zugabe
der Hydrosulfitlsg. umkristallisierte Dimethyl-p-amido-
n bildet fast weiße, bei 161° schm. Nadeln, die sowohl
ls auch in Ätzalkalien sich lösen. Um aus Phenolblau
ı erhalten, hat Vf. salzsaures p-Nitrosodimethylanilin
Dimethyl-p-phenylendiamin red. und dessen wäss. Lsg.
Phenol bei 0° mit NaOCl oxydiert. Das hierbei ent-
nol, $C_{14}H_{14}ON_2$ (bronzeglänzende, bei 160° schm. Na-
ler Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure dann die
$_2$ (Smp. 161°). Mit Mineralsäuren bildet Dimethyl-
ylamin farblose Salze. *Sulfat*, lange, glänzende, bei
n. *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{20}O_3N_2$, entsteht beim Kochen
hydrid, weiße, bei 131° schm. Nadeln. *Dibenzoylverb.*,
rbe, bei 210° schm. Tafeln (aus Toluol). Einw. von
ührt zu Verbb., die vermutlich Jodmethyl- bzw. Jod-
Leukoindophenols darstellen. Mit CH_3J entsteht die
J, prachtvolle, bei 218° schm. Nadeln, mit C_2H_5J
läthylderivat, $C_{16}H_{21}ON_2J$, Nadeln, Smp. 207°. Beim
bengenannten Diacetylderivates in rauchende HNO_3
Abspaltung der Acetylgruppen eine *Tetranitroverb.*,
ine, gelbe, unter Zers. schm. Blättchen. Die Darst.
. des Dimethylamidooxydiphenylamins gelang nicht,
rt ein in braunen Nadeln kristallisierendes Cl-haltiges
Wird die Base mit Na_2S, W. und Säuren 24 Stunden
die Schmelze in W. gelöst und aus der tiefblau ge-
hlorhydrat des Leukokörpers gefällt, so läßt sich, da
t in verd. HCl l. ist, dasselbe von den ungelöst blei-
b. der Nebenprodd. durch Digerieren auf dem Wasser-
Die Filtrate geben nach dem Alkalisieren, Einblasen
Neutralisieren mit verd. HCl den *Schwefelfarbstoff*,
ronzeglänzendes Pulver, l. in konz. HCl, H_2SO_4 und
z, blaue Flocken; *Zinksalz*, $C_{14}H_{10}O_2N_2S_3Zn$, tief-

n. [2] **69**, 161—175, 223—244.

blaue Flocken. *Bisulfitverb.*, $C_{14}H_{12}O_2N_2S_3 + NaHSO_3 +$ orangegelbe, feine, verfilzte Nadeln. Wird der Schwefelfarb Essigsäureanhydrid suspendiert und mit $SnCl_2$ gekocht, so erh die *Verb.* $C_{14}H_{10}O_2N_2S_3(C_2H_3O)_2$, hellbraunes, amorphes Pulv kylierungs- und Abbauversuche am Schwefelfarbstoff hatten n gewünschten Erfolg. *p-Amidotolyl-p-oxydiphenylamin*, $C_{13}H_{14}O$ Darst. desselben geht man am besten vom Farbstoff aus, den p-Amidophenol und o-Toluidin durch Oxydation mittels $FeCl_3$ alkoh. Lsg. bei 0° bereitet. Um die gebildete HCl abzustump den Farbstoff auszusalzen, läßt man CH_3COONa zufließe trockene Farbstoff bildet ein dunkelgrünes, amorphes Pulver, e einem Oxyindamin von der Zus. $(NH).C_6H_3(CH_3)N.C_6H_4$ gibt, in alkalischer Lsg. mit der berechneten Menge Na_2S Leukoverb., die man mit Essigsäure ausfällt. Den Leukokörp man auch direkt erhalten, wenn man p-Amidophenol und o-To konz. H_2SO_4 bei 0° mit $Na_2Cr_2O_7$ oxydiert, dann mit Na_2S nach Einleiten von Wasserdampf durch einen Heißwassertrichter Aus heißem W. erhält man die Verb. in hellgelben, derben, bei 160° schm. Nadeln. Die *Acetylverb.* bildet ein graues Pulver. Schwefelfarbstoff von lebhafter, reinblauer Nuance liefert die *T säure* des *Leukoindophenols*, doch wollte die Reindarst. nicht Zu Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure und Phenol gibt Sodalsg. bei 0° NaOCl und fällt mit NaCl das Na-Salz des F (grünschillernde Blättchen) aus. Letzteres, mit H_2S red., gab di verb., deren Analysen keine brauchbaren Werte lieferten.

II. Teil, bearbeitet von G. Weber. *Dimethyl-p-diamido amin*, $C_{14}H_{17}N_3$, kann erhalten werden durch Oxydation eines G von Dimethyl-p-phenylendiamin mit $Na_2Cr_2O_7$ oder NaOCl durch Reduktion des Dimethylindamins mit $SnCl_2$ und HCl und HCl oder Essigsäure und schließlich durch Kondensation methyl-p-phenylendiamin und p-Amidophenol mit $ZnCl_2$. Das D p-diamidodiphenylamin bildet weiße Nadeln vom Smp. 116°. *Chl* $C_{14}H_{17}N_3.2HCl$, Nadeln; *Sulfat*, $C_{14}H_{17}N_3.H_2SO_4$, silberg Blättchen. Beim Behandeln der Base mit Eisessig, Essigsäure oder Acetylchlorid erhält man eine *Triacetylverb.*, $C_{20}H_{23}O_3N$ bei 142° schm. Nadeln. Erhitzt man die Base mit 1,2,4-Dini benzol und CH_3COONa in A., so gelangt man zu der *Verb.* C_{20} die aus Bzl.-Ligroin hellgelblich gefärbte Würfel vom Smp. 20 Einen gelbbraunen Schwefelfarbstoff erhält man aus Dimethyl diphenylamin, wenn man dieses in eine Schmelze von Phen einträgt. *Dimethyltriamidodiphenylamin*, $C_{14}H_{18}N_4 = (CH_3)_2$ $.NH.C_6H_3(NH_2)_2$, bildet sich, wenn man das aus Dimethyl-p-p diamin und m-Phenylendiamin entstehende Indamin (blauer schlag) mit Zn und Essigsäure red. Nahezu farblose Kristalle Smp. 70 bis 75°, außerordentlich leicht oxydierbar an der Lu mit S in Ggw. von Phenol einen Schwefelfarbstoff, der Baum grünschwarzen Tönen anfärbt. Durch Einw. von Resorcin methyl-p-phenylendiamin in einer CO_2-atm. bei 200° entsteht *p-amido-m-oxydiphenylamin*, $C_{14}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.$ Blättchen vom Smp. 99°, mit 10%iger NaOH entsteht das N

en, kleinen Nadeln. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{16}ON_2 . HCl$, weiße, . Nadeln. *Sulfat*, $(C_{14}H_{16}ON_2)_2H_2SO_4$, weiße, prismen- 193° schm. Kristalle. *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{20}O_3N_2$, Smp. *ylverb.*, $C_{28}H_{26}O_3N_2$, Smp. 112°. *Jodmethylat*, $C_{14}H_{16}ON_2$ n, Smp. 199,5 bis 200°. *Jodäthylat*, $C_{14}H_{16}ON_2 . C_2H_5J$, lit NOONa bildet die Base bei — 5° in salzsaurer, alkoh. *osamin*, $C_{14}H_{15}O_2N_3$, bräunlich gefärbte, bei 125 bis 126° Das Nitrosamin geht bei 0° in alkoh. Lsg. durch Einw. die entsprechende *Nitrosoverb.*, $C_{14}H_{15}O_2N_3$, über, rot- 64° schm. Nadeln. Reduktion mit Schwefelammonium führt b. in das zugehörige *Amin*, $C_{14}H_{17}ON_3$, über. Mit p-Nitro- liefert das *p-Nitrosodimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin* nen Nadeln kristallisierendes *Azomethinderivat*, $C_{22}H_{19}O_3N_5$, 214°. Mit Aminen und Phenolen gibt die Nitrosoverb. Formaldehyd liefert mit Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenyl- e des Amidobenzylalkohols oder des Diphenylmethans. *idophenylamido-m-oxybenzylalkohol*, $C_{15}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N$ $H_3(OH)CH_2 . OH$, hellgelb gefärbtes Pulver. *Tetramethyl- diphenyl-p-diamido-m-dioxydiphenylmethan*, $C_{29}H_{32}O_2N_4$ $(OH) . NH . C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, schwach gelblich gefärbtes ei 150° unscharf schm. Beim Erhitzen des Dimethyl- ydiphenylamins mit Na_2S und Säure bei 120 bis 130° ent- wefelfarbstoff, der Baumwolle grün bis grünblau färbt. xynaphtalin mit Dimethyl-p-phenylendiamin einige Stunden hitzt, so resultiert *p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin*, $= (CH_3)_2N . C_6H_4 . NH . C_{10}H_6OH$, weiße, bei 126 bis 127° hen. Mit Acetylchlorid erhält man die *Diacetylverb.*, weiße, bei 100° schm. Nädelchen. Acetylieren mit Essig- l führt unter gleichzeitiger Spaltung zum Diacetylderivat naphtalins. *Tr.*

ltz, G. Rohde und E. Bosch. Zur Kenntnis des Äthyl- [1]). — Das *Äthylbenzylanilin*, $C_{15}H_{17}N = C_6H_5N(C_2H_5)$ ldet ein schwach gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes 5,5 bis 186,5°, Sdp.$_{760}$ 275 bis 298° unter teilweiser Zers., in der $5^1/_2$fachen Menge A. l., mit den sonstigen organi- smitteln in jedem Verhältnis mischbar. Die meisten Salze nicht ganz reine *Pikrat*, $C_{21}H_{30}O_7N_4$, schm. bei 116 bis *thylat*, $C_{16}H_{20}NJ$, weiße Prismen, Smp. 140,5°. In salz- Lsg. gibt Äthylbenzylanilin mit NOONa das Chlorhydrat rb. Hieraus erhält man mit Na_2CO_3 das freie *p-Nitroso- ilin*, $C_{15}H_{16}ON_2 = NO . C_6H_4N(C_2H_5)C_7H_7$, stahlblaue, e, bei 61 bis 62° schm. Kristalle, die beim Kochen mit Benzaldehyd abspalten. Mit β-Naphtol liefert die Nitroso- Oxazinfarbstoff. *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{16}ON_2 . HCl$, entsteht n von HCl in die Bzl.-Lsg. der Nitrosoverb. Gelbe Blätt-), Smp. 116° unter Zers. Nach Gnehm und Scheutz Grollschen Nitrierungsmethode aus Äthylbenzylanilin ein benzylanilin, $NO_2 . C_6H_4N(C_2H_5)C_7H_7$, entstehen. Vff.

[1]) Chem. 334, 235—264.

zeigen, daß man aber unter diesen Bedingungen 2 Mononitroprod die beide NO_2 im Benzylrest aufweisen, erhält. Das Hauptprod. *m-Nitrobenzyläthylanilin*, $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5N(C_2H_5)CH_2.C_6H_4N$ als Nebenprod. entsteht in geringer Menge das *p-Nitrobenzyläthylanil* Das vorgenannte *m-Nitrobenzyläthylanilin* bildet hellrotbraune, bei 6 schm. Prismen (aus A.), gibt ein in schneeweißen Prismen kristallis rendes *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{16}O_2N_2.HCl$ (Smp. 186°), sowie ein aus C in Säulen kristallisierendes *Pikrat*, $C_{15}H_{16}O_2N_2.C_6H_3N_3O_7$ (Smp. 131 Die Konstitution der genannten Nitroverb. erhellt daraus, daß sie der Oxydation mit CrO_3 m-Nitrobenzoësäure liefert und sich auch sy thetisch aus m-Nitrobenzylchlorid und Monoäthylanilin gewinnen lä Das *p-Nitrobenzyläthylanilin*, dessen Konstitutionsbeweis sich gleichfa auf synthetischem Wege erbringen läßt, bildet gelbe, bei 67° sch Rhomben und gibt ein weißes, labiles Chlorhydrat. *o-Nitrobenzyläth anilin*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$, erhält man aus o-Nitrobenzylchlorid und Monoäth anilin. Hellbraune, rhombenförmige, bei 66° schm. Kristalle. *Chl hydrat*, weiße, bei 158° schm. Masse. *Chloroplatinat*, orangefarben bei 116 bis 117° unter Zers. schm. Niederschlag. Um im Anilinr nitrierte Äthylbenzylaniline zu erhalten, versuchten Vff. folgende U setzungen. Von den 3 Nitrobrombenzolen konnte nur die o-Verb. Äthylbenzylamin zur Rk. gebracht werden. Läßt man die genannt Komponenten in alkoh. Lsg. im Rohre bei 150° auf einander einwirk so resultiert *o-Nitroäthylbenzylanilin*, $NO_2.C_6H_4N(C_2H_5)CH_2.C_6$ hellrotbraunes Öl, dessen *Pt-Salz*, $(C_{15}H_{16}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, ein rötli weißes, bei 176,5° unter Zers. schm. Pulver bildet. Versuche, wel bezweckten, den Aminwasserstoff in m- und p-Nitroäthylanilin du die Benzylgruppe zu ersetzen, schlugen trotz mannigfacher Abänderu der Versuchsbedingungen fehl. Gleichfalls negativ waren Versuc welche einen Ersatz des Amidowasserstoffs in den 3 isomeren Nit benzylanilinen durch C_2H_5 bezweckten. Schwierig gestaltete sich Oxydation des p-Nitrosoäthylbenzylanilins, welche zu p-Nitroäthylbenz anilin führen sollte. Ein *Dinitroäthylbenzylanilin*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$ (der gelbe Nadeln bzw. Rhomben, Smp. 71°), erhält man statt des gewünscht Mononitroprod., wenn man zu der Eisessiglsg. der Nitrosoverb. die rechnete Menge verd. HNO_3 gibt. Den gleichen Dinitrokörper ka man auch aus Äthylbenzylanilin mit rauchender HNO_3 in Eisessigl gewinnen. Schließlich gelangten Vff. zu einem *p-Nitroäthylbenzylanil* $NO_2.C_6H_4N(C_2H_5)C_7H_7$ (dunkelgelbe, bei 63° schm. Prismen), als eine Lsg. von Äthylbenzylanilin in der etwa 30fachen Menge Eises mit der berechneten Menge rauchender HNO_3 versetzten, mit Wass dampf den Eisessig abtrieben und den Rückstand aus Chlf.-P. Ä. u kristallisierten. Aus weiteren Versuchen der Vff. geht hervor, daß ei Reduktion der am Benzylrest nitrierten Äthylbenzylaniline ohne Sp tung nicht zu erreichen ist. *p-Amidoäthylbenzylanilin*, $C_{15}H_{18}$ $= NH_2.C_6H_4N(C_2H_5)C_7H_7$, erhält man aus p-Nitrosoäthylbenz anilin, wenn man dieses mit Zn und verd. H_2SO_4 red. Es bildet farbloses, dickes Öl, Sdp.$_{22}$ 225°. *Chlorhydrat*, weißer, hygroskopisc Niederschlag. *Oxalat*, $C_{15}H_{18}N_2.H_2C_2O_4$, Nadeln, Smp. 168 bis 16 *Benzoylverb.*, $C_{22}H_{22}ON_2$, Nadeln, Smp. 131,5°. *Acetylverb.*, $C_{17}H_{20}O$ Nadeln, Smp. 111°. Mit Phenylsenföl gibt die p-Amidobase den

ylbenzylanilidophenylthioharnstoff. Kuppelt man das p-Amidoäthylbenzylanilins mit β-Naphtol, so entsteht her in schwarzen, grünschimmernden Kristallen kristal- vom Smp. 135,5°. *Tr.*

e vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Darstellung von o-Amido-m-nitrobenzylsulfosäure und erselben. [D. R.-P. Nr. 150366][1]. — Durch Erhitzen itrobenzylsulfosäure, ($CH_2SO_3H:Cl:NO_2 = 1:2:5$), Aminen erhält man *o-Amido-m-nitrobenzylsulfosäure* rselben. Die neuen Verbb. sind zur Darst. von Farb- Azokomponente, wertvoll. *Oett.*

lfbauer. Über das p-Tolyltaurin[2]. — Wird *p-Tolyl-rbaminthioäthylen* in einem Gemisch aus gleichen Tln. und W. gelöst, die für 3 O berechnete Menge $KClO_3$ len bei 40 bis 50° zugegeben und das nach dem Er- rdene Reaktionsprod. aus A. umkristallisiert, so gelangt nzenden, bei 204° schm. Blättchen, die das *Anhydrid urocarbaminsäure*, $C_{17}H_{18}O_3N_2S$ (Form. I), darstellen. lrid mit $Ba(OH)_2$ innig verrieben . verd. Brei durch Einleiten von m Kochen erhitzt, so werden CO_2 abgespalten, und man gelangt zum *p-Tolyltaurins*, $(C_9H_{12}O_3NS)_2Ba$ nzende Blättchen). Hieraus ge- h Zersetzen mit H_2SO_4 das *p-Tolyltaurin*, $C_9H_{13}NO_3S$ $H_2.CH_2.SO_3H$, dünne Blättchen oder kleine Täfelchen, in Ä., Smp. 254° unter Zers. *Tr.*

I.

$$CO\begin{cases} N.C_7H_7.SO_2 \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ N.C_7H_7.CH_2 \end{cases}$$

ing. cis-π-Camphanate von d- und l-Hydrindamin[3]. Versuchen zur Spaltung von dl-Hydrindamin mittels säure hatte Vf. 2 isomere, aber gleichdrehende Salze Aufklärung stellte er nunmehr aus den reinen aktiven dar. — *d-Hydrindamin-cis-π-camphanat*, aus W. und A. n vom Smp. 181°; aus den Mutterlaugen Fraktionen immten Smpp. 170 bis 175°; $[\alpha]_D$ der einzelnen Frak- r Methylalkohollsg. — 7,8 bis — 17,8°. — *l-Hydrind-hanat* schm. unbestimmt bei 186 bis 191°; bei fraktio- ation aus wäss. A. erhält man Anteile vom Smp. 180 in 2%iger Methylalkohollsg. — 6 bis + 7°. Daher beiden aktiven Basen 2 isomere Salze zu geben, die dung der dl-Base zu 2 Paaren teilweise racemischer n. Die benutzte cis-π-Camphansäure war einheitlich. *A.*

attersall. Die Spaltung des dl-Methylhydrindamins. es d- und l-Methylhydrindamins mit d-Chlorcampher- Die Arbeit gibt eine Zusammenfassung zweier Arbeiten, berichtet ist[6]. *Si.*

25, 717. — [2]) Wien. Akad. Ber. 113, IIb, 326—330. — 0, 19; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1198 ff. — [4]) Chem. Soc. — [5]) Daselbst 85, 169—174. — [6]) JB. f. 1903, S. 1201.

J. C. de Ruijter de Wildt. Über die Thionaphtamsäure v und über das Produkt der Einwirkung von Aminosulfosä α-Naphtylamin; Darst. von α-Amino-o-naphtalinsulfosäure [1]). Erhitzen von α-Nitronaphtalin mit NH_4-Sulfit erhielt Piria *naphtamsäure*, jedoch konnte er diese nur in Form ihrer Salze, freiem Zustande isolieren, da die Säure, wie alle entsprechende der aromatischen Reihe, sich sehr leicht zers. unter Bildung von aminsulfat. Im Gegensatz dazu glaubten Paal und Jaenicke Erhitzung von α-Naphtylamin mit Aminosulfosäure eine in fr stande isolierbare α-Naphtylsulfaminsäure erhalten zu haben. nach, daß im letzteren Falle *α-Amino-o-naphtalinsulfosäure* ents nur unter besonderen Bedingungen, wenn die Temperatur des R prod. nicht über 100 bis 113° steigt, α-Naphtylsulfaminsäure wird. Vf. konnte andererseits Pirias Angaben vollkommen b — Experimenteller Teil. *α-Amino-o-naphtalinsulfosäure*, C_{10} . SO_3H, kristallisiert aus W. in oft mehrere cm langen Nadeln u unter Zers. bei 262 bis 265°; unl. in A., Aceton, Essigsäure, Chlf., Bzl. und Toluol, wl. in warmem Methyl- oder Amylalkoho l. in kaltem W. Durch Diazotieren und Behandeln mit Cu_2Cl_2 daraus *1,2-Naphtalinchlorsulfosäure*, $C_{10}H_6ClSO_3H$, mit $3^1/_2$ stallisierend, schm. bei 130 bis 133° unter Zers.; ll. in W., E Aceton, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, unl. in Ä., Ligroin, und Toluol. — Das Ag-Salz der o-Säure gibt mit Äthyljodid *amino-o-naphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6 . NHC_2H_5 . SO_3H$, kristall W. in Nadeln, die bei 207 bis 208° schm.; unl. in Bzl., l. i Säuren, ll. in Alkalien.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshaf Verfahren zur Darstellung von 1,8-Chlornaphtylamin und dess säuren. [D. R.-P. Nr. 147852] [4]). — Man behandelt die Azi 1,8-Naphtylendiamins oder dessen Sulfosäuren bei Ggw. von Cu_2O-Salzen mit HCl.

Johannes Scheiber. Über das N-α-Naphtylhydroxylar Vf. löst 100 g reines α-Nitronaphtalin in einer Mischung von 96%igem A., 125 ccm Ä. und 50 ccm W., fügt 10 g trocke hinzu und erhitzt zum Sieden. Dann trägt er ohne weiteres E 110 g Zinkstaub langsam und vorsichtig ein, kocht 5 Min., s Zinkoxydschlamm ab, dest. von dem klaren Filtrat rasch A. u bis der Rückstand sich stark trübt, und gießt diesen in eine S Eiswasser. Das schwach gelb gefärbte, in glänzenden Blätt stallisierende *Naphtylhydroxylamin* schm. bei 78 bis 79°. Wacker [6]) dargestelltes Präparat, für welches dieser den Smp. 7 hatte den gleichen Smp. Die Zus. entspricht nicht der von angegebenen Formel $C_{10}H_9NO$, sondern der Formel $C_{10}H_{11}N$ Mehrgehalt an den Elementen des W. ist nicht als Kristallwa handen, sondern als integrierender Bestandteil des Mol., wor verschiedene Abweichungen in dem chemischen Verhalten im

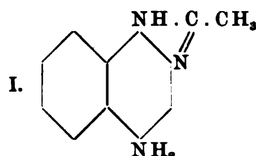
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 173—186. — [2]) Ann. Chem. 7 f. 1850, S. 500. — [3]) Ber. 28, 3160; JB. f. 1895, S. 1565. — [4]) 25, 174. — [5]) Ber. 37, 3055—3057. — [6]) Ann. Chem. 317, 379 (19

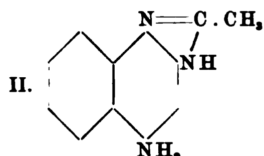
rylhydroxylaminen hindeuten. Es red. als echtes Aryl-
m Typus des N-Phenylhydroxylamins ammoniakalische
ehlingsche Lsg., gibt mit Luftsauerstoff die Azoxy-
mit Mineralsäuren zu Amidonaphtol um, kondensiert
en zu Verbb. von der allgemeinen Formel R.CH N.$C_{10}H_7$
\O/
Phenylcyanat und Benzoësäureanhydrid. *Frw.*

r und A. Stohmann. Über arylsubstituierte β-Naphtyl-
Darstellung mittels der Sulfitreaktion[1]). — β-Naphtol,
und ihre Derivate geben mit $NaHSO_3$ Schwefligsäure-
Zusatz von aromatischen Aminen in arylsubstituierte,
β-Naphtylamine übergehen. Vff. beschreiben ausführ-
lgender Verbb.: *Phenyl-2-aminonaphtalin*, $C_{10}H_7.NH$
aphtol oder besser (mit 60 Proz. Ausbeute) aus 2-Oxy-
onsäure, Anilin und Bisulfit. — *Phenyl-2-aminonaphtalin-*
$_5.NHC_{10}H_6.SO_3H$, aus dem Schäffer- oder Brönnersalz,
$)_3$, farblose Tafeln; l. in 15 Tln. heißem und in 60 Tln.
Tolyl-2-aminonaphtalin-6-sulfosäure, $C_7H_7.NH.C_{10}H_6$
Tln. heißem W.; Na-, Ca- und Ba-Salz sll. — *p-Tolyl-*
sulfosäure, $C_7H_7.NH.C_{10}H_6.SO_3H$; l. in 6 Tln. kaltem
2-aminonaphtalin-6-sulfosäure, $C_8H_9.NH.C_{10}H_6.SO_3H$;
ßem W. — *p-Oxyphenyl-2-aminonaphtalin-6-sulfosäure*,
$C_{10}H_6$—SO_3H; fast unl. in heißem W. — *p-Amino-*
aphtalin-6-sulfosäure, $NH_2.C_6H_4.NH.C_{10}H_6SO_3H$; l. in
W. — *Phenyl-2-aminonaphtalin-4′, 6-disulfosäure*,
$I.C_{10}H_6SO_3H$, aus Sulfanilsäure, Schäffersalz und Bi-
Na-Salz bildet rötliche Kristalle. — *Phenyl-2-amino-*
säure, $C_6H_5.NH.C_{10}H_6.SO_3H$; sll. Nadeln. — *p-Tolyl-*
n-8-sulfosäure, $C_7H_7.NH.C_{10}H_6.SO_3H$; l. in 14 Tln.
-Oxyphenyl-2-aminonaphtalin-8-sulfosäure, $HO.C_6H_4$
I; l. in 15 Tln. heißem W. — *p-Äthoxyphenyl-2-amino-*
ure, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_{10}H_6.SO_3H$; l. in 40 Tln. heißem
kaltem W. — *p-Tolyl-2-aminonaphtalin-6, 8-disulfo-*
$.C_{10}H_5(SO_3H)_2$; sll. — *Phenyl-2-amino-5-oxynaphtalin-*
$H_5.NH.C_{10}H_5OH.SO_3H$; fast unl. in W. — *Phenyl-2-*
htalin-6-sulfosäure, $C_6H_5.NH.C_{10}H_5(OH).SO_3H$; l. in
und 300 Tln. kaltem W. — *p-Oxyphenyl-2-amino-8-*
sulfosäure, $OH.C_6H_4.NH.C_{10}H_5OH.SO_3H$; swl. —
2-amino-8-oxynaphtalin-6-sulfosäure, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH$
$_3H$; ll. in W. und A., unl. in Ä. — *p-Oxyphenyl-2-*
$OH.C_6H_4.NH.C_{10}H_7$; Smp. 135°; ll. in Ä. und A. Sämt-
d mehr oder weniger gut kristallisiert. Aus 2-Oxy-
säure, Pararosanilin und $NaHSO_3$ entstehen 3 Prodd.:
z der 2-Oxynaphtalinsulfosäure (grüne Kristalle), die
-naphtalin-6-sulfosäure, $(NH_2.C_6H_4)_2C:C_6H_4:N.C_{10}H_6$
Pulver, in W. swl. und ein blauer, noch nicht näher
rbstoff. *Fu.*

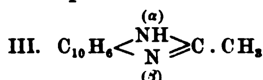
[1]) Farb.-Textil-Chemie 3, 57—62 u. 77—81; Ref. Chem. Centr.

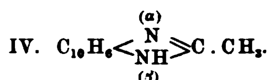
Raphael Meldola und Joseph Henry Lane. Die Isom
Amidine der Naphtalinreihe. (V. Mitteilung über Anhydrobase
Die aus 2:4-Dinitroaceto-α-naphtylamid durch Red. mit Sn u
einerseits, Fe und HCl andererseits gewonnenen Amidoamidi
strukturisomer im Sinne der Formeln:





ebenso die entsprechenden Amidine:

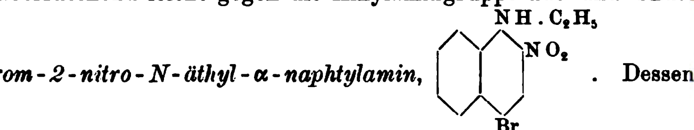




Vff. führen den Nachweis, daß die mit Sn dargestellte Base (M
und Streatfeilds Base) und das entsprechende Äthenyldiaminon
die Strukturformeln I und III, die mit Fe gewonnene Base (Mar
Base) und das entsprechende Äthenyldiaminonaphtalin (Prager
die Formeln II und IV besitzen. Der Beweis gelang nach Über
vieler Schwierigkeiten durch synthetische Darst. der N-alkylier
dine aus N-alkylierten α- und β-Naphtylaminderivaten. Die
Stellung im Amidinring scheint die beständigere zu sein, da e
wandlung nur in dieser Richtung stattfindet; das β-N-Atom
„ungesättigter" zu sein als das in α-Stellung. — Die Oxydation
meren *Äthenyltriaminonaphtaline* mit $KMnO_4$ in alkalischer Ls
in beiden Fällen Phtalsäure. Der Ersatz der Aminogruppe d
führte bei Meldolas und Streatfeilds Base zu einer schon be
bei 230° schm. Verb., bei Markfeldts Base zu einer isomere
kristallisierten Verb. — Das in der vorigen Mitteilung besc
α-N-Äthyläthenyldiaminonaphtalin zeigte in Benzollsg. normal
Gew. Sein *Pikrat* (Smp. 234 bis 235°) ist außergewöhnlich
Oxalat und Citrat wurden als Sirupe erhalten, das *Nitrat*, C
HNO_3, H_2O, kristallisiert gut. — *1-Nitro-β-naphtyläthyläthe*
durch Erhitzen mit einer alkoh. Lsg. von Methylamin in *1-Nitr*
β-naphtylamin, $C_{10}H_6<^{NO_2\,[1]}_{NH.CH_3\,[2]}$, übergeführt; Smp. 124 b
Das *Nitrosamin* schm. bei 100°, das *Acetylderivat* bei 112 bis 1
Red. des letzteren mit $SnCl_2$ ergab dasselbe N-Methylamidin, d
durch Methylierung von Pragers Base erhalten wird: diese ist
ein β-NH-Amidin; die methylierte Base wurde durch ihr Pikrat,
chlorid, Platinsalz und Chromat charakterisiert. — *1-Nitro*
naphtylamin, $C_{10}H_6<^{NO_2\,[1]}_{NH.C_2H_5\,[2]}$, Smp. 100 bis 101°; das *Ni*
schm. bei 90°; sein Acetylderivat ergab bei Red. eine Base, d
bei Äthylierung von Pragers Base erhalten wird. — *4-Brom-*
α-naphtyläthyläther, $C_{12}H_{10}O_3NBr$, Smp. 80°, tauscht seine

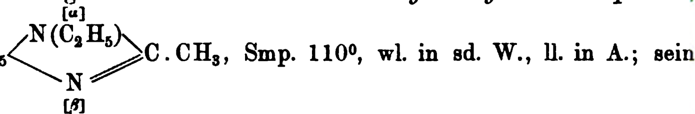
[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1592—1607; vgl. daselbst **83**, 1185; JB.
S. 1672.

überraschend leicht gegen die Alkylamingruppe aus und bildet



om-2-nitro-N-äthyl-α-naphtylamin, . Dessen

rivat gab bei Red. *4-Brom-α-N-äthyläthenyldiaminonaphtalin*,



Smp. 110°, wl. in sd. W., ll. in A.; sein chm. bei 265 bis 266°. Nach Entfernung des Broms erwies es sich mit der durch Äthylierung aus Meldolas und Streatfeilds altenen Verb. α-N-Äthyläthenyldiaminonaphtalin (s. oben): dat die α-NH-Konstitution der Amidine dieser Reihe bewiesen. *A.*

rio Betti. Über die Kondensation von β-Naphtol mit Form- und Ammoniak[1]). — Gibt man zu einer alkoh. Lsg. von ol die doppelte Menge Formaldehyd in 40%iger wäss. Lsg. und erschüssiges NH_3, so erhält man als Hauptprod. *Trinaphto-amin*, $[C_{10}H_6(OH)CH_2]_3N$, lange weiße Nadeln, Smp. 164°, ll. in tat. Daneben entsteht außer einer nicht näher bestimmten ubstanz die Verb. $C_{72}H_{68}O_{13}N_2 = \{[C_{10}H_6(OH)CH_2]_3\}_2[(CH_2O)_6H_2O]$, 8 bis 160°, die leicht in ihre Komponenten, Trinaphtomethylen- d Formaldehyd, zerfällt; ll. in sd. Äthylacetat. Charakterisiert as Trinaphtomethylenamin durch sein *Acetat*, $C_{35}H_{31}O_5N$, weiße n, Smp. 191°, sein *Chlorhydrat*, $C_{35}H_{28}O_3NCl$, glänzende Blätt- p. 220° (zers.), seine Benzoylverb., $C_{40}H_{33}O_4NCl_2$, Rhomboëder, 0° (zers.). *Fu.*

il Erlenmeyer jun. und Alfred Arnold. Über eine neue gsmethode racemischer Verbindungen[2]). — Vff. beschreiben t in dem theoretischen Teile dieser Arbeit die verschiedenen n, welche sich zur Trennung racemischer Verbb. benutzen nd führen dann ein neues Trennungsverfahren an, das sich auf vendung von *Helicin* gründet. Mit Hilfe dieser Verb. wurde *nyloxäthylamin* in eine Rechts- und Links-Modifikation getrennt. annte Base wurde durch Kondensation von Benzaldehyd und l dargestellt. Man erhält so ihre Benzylidenverb., $C_6H_5.CH$ I.$(C_6H_5)CH.N:CH.C_6H_5$. Belichtung bzw. Erwärmen auf 50° gt diese Rk. Durch Zers. mit HCl erhält man aus der Ben- erb. die Base. Mit Fettaldehyden gab genannte Base, ebenso- nit Aldol und Traubenzucker, keine kristallinischen Verbb., reagieren nicht mit ihr, wohl aber Ketonsäuren, sowie aroma- ldehyde. Vff. beschreiben dann die früher schon mitgeteilte g der Base mittels Weinsäure. Neu dargestellt wurden die *Chlor-* der Basen, die man beim Schütteln der aktiven Basen mit nicht HCl kristallinisch erhält und aus A. umkristallisieren kann. $[\alpha]_D = +80{,}23°$, *l-Salz*, $[\alpha]_D = -80{,}22°$. Trennt man die Basen mit Weinsäure in absolutem A. unter Weglassung von W.,

Gazz. chim. ital. **34**, I, 212—223. — [2]) Ann. Chem. **337**, 307—328.

so erhält man neben den beiden Salzen vom Smp. 177 und 134° bei 212° schm. racemisches Salz. Das hieraus bereitete *r-Isodiphen äthylamin*, $C_{32}H_{36}O_8N_2$, schm. bei 129 bis 130°. Um Isodipheny äthylamin mittels Helicin zu trennen, gibt man die getrennt bereit alkoh. Lsgg. der r-Base und des Helicins heiß zusammen und eng alkoh. Fl. im Vakuum ein. Die hierbei sich abscheidenden, bei schm. Kristalle entsprechen der *Verb.* $C_{27}H_{29}O_7N = C_6H_5.CH.OH.CH(C$ $.N:CH.C_6H_4O.C_6H_{11}O_5$, $[\alpha]_D = -6{,}43°$. Neben den Kristallen e man eine analoge amorphe, stark hygroskopische Verb. Erwärmt die bei 189° schm. Nadeln mit HCl und fügt dann NaOH hinzu gelangt man zu der in Nädelchen (aus Bzl.) kristallisierenden *d-* Smp. 113 bis 114°, $[\alpha]_D = +109{,}72°$. Aus dem amorphen An gewinnt man die bei 114° schm. *l-Base*, $[\alpha]_D = -108{,}33°$. Schluß sind die Löslichkeitsverhältnisse der r-, l-, d-Base in absol A. angeführt. T

Emil Erlenmeyer und Alfred Arnold. Über eine neue Isom bei Äthylenderivaten[1]). — Während Zimtaldehyd gegenüber dem r diphenyloxäthylamin sich genau so verhält wie alle anderen untersuc aromatischen Aldehyde, welche sich gleich ihm zu einem einzigen densationsprod. verbinden, erhält man aus Zimtaldehyd und l-Isodiph oxäthylamin 2 verschieden schm., rechtsdrehende Verbb. Genau diese Verbb., aber linksdrehend, gewinnt man, wenn man Zimtaldehyd d-Base vereinigt. Es existieren also 5 verschiedene Verbb. von der $C_6H_5.CH.OH.CH(C_6H_5)N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Danach schein als wenn im Zimtaldehyd selbst ein asymmetrisches Mol. oder ein misch zweier entgegengesetzt asymmetrischer Moll. vorliegt, die bei Verb. mit den einseitig as-Basen in Form von Isomeren getrenn Erscheinung treten. *r-Isodiphenyloxäthylamin* gibt in absolutem A. Zimtaldehyd die *Verb.* $C_{23}H_{21}ON$, feine Nädelchen (aus Bzl.), Smp. unter Zers. Wird durch HCl schwer gespalten, leichter durch H_2SO_4. Mit einem sehr alten Zimtaldehyd, der, wie sich ergab, unbeträchtliche Mengen Salicylaldehyd enthielt, wurde neben der nannten Verb. noch eine solche vom Smp. 113° und der Zus. $C_{21}H_{1}$ erhalten. *l-Base* gab mit Zimtaldehyd eine bei 190° schm. schw *Verb.* $C_{23}H_{21}ON$, die in heißer alkoh. Lsg. rechtsdrehend ist. Im Fi der vorgenannten Verb. ist noch eine bei 131° schm. *Verb.* $C_{23}H_2$ $[\alpha]_D = +52{,}56°$, enthalten. *d-Base* lieferte 2 Verbb. (Smp. 190° 130 bis 131°) bei gleicher Behandlung, die beide linksdrehend Die niedriger schm. Verb. zeigt $[\alpha]_D = -52{,}12°$, bei der höher s Verb. konnte der Drehungsgrad wegen der Schwerlöslichkeit dieser nicht bestimmt werden. Von den 3 hoch schm. Verbb. (Smp. 185, 190°) wurde die Löslichkeit in absolutem A. ermittelt. *Über e Derivate der racemischen und der optisch aktiven Isodiphenyloxäthyla basen. Benzylidenverb. des d-Isodiphenyloxäthylamins*, farblose Na Smp. 137°, $[\alpha]_D = +55{,}53°$. *Benzylidenverb. der l-Base* (Smp. 1 $[\alpha]_D = -56°$. r-Base und Salicylaldehyd geben die *Verb.* $C_{21}H_{19}$ hellgelbe, bei 113° schm. Kristalle. r-Base und Anisaldehyd liefer *Verb.* $C_{22}H_{21}O_2N$, farblose Nädelchen, Smp. 145°. Aus r-Base

[1]) Ann. Chem. 337, 329—353.

Jahresbericht

ber die Fortschritte der

CHEMIE

verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

itwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1904

Siebentes Heft
(Ausgegeben Mai 1906)

Braunschweig
uck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1906

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses B

A.	bezeichnet	Dr. *F. Auerbach* in Berlin.
Ba.	„	Dr. *H. Barschall* in Berlin.
Bsch.	„	Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
Fa.	„	Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.
Frw.	„	Dr. *R. Fritzweiler* in Berlin.
Fu.	„	Dr. *W. Fulda* in Griesheim am Main.
O. H.	„	Professor Dr. *O. Hecht* in Würzburg.
Ht.	„	Professor Dr. *E. Hjelt* in Helsingfors.
Lw.	„	Dr. *J. Lewin* in St. Petersburg.
Oett.	„	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
S.	„	Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *H. Salkowski* in Münst
Si.	„	Dr. *A. Siemens* in Griesheim am Main.
Se.	„	Professor Dr. *W. Sonne* in Darmstadt.
Sd.	„	Professor Dr. *W. Suida* in Wien.
Tr.	„	Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	„	Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

ht die *Verb.* $C_{22}H_{21}O_3N$, gelbe würfelförmige, bei 148°
. *Verb.* $C_{22}H_{19}O_3N$, aus r-Base und Piperonal entstehend,
31° schm. Nädelchen. *Verb.* $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (aus r-Base und
ehyd), gelbliche, bei 132° schm. Nädelchen. Acetessig-
r-Base die *Verb.* $C_{20}H_{23}O_3N$, gelbliche rhombische Kri-
5°. *Verb.* $C_{17}H_{17}O_3N$ (aus r-Base und Brenztraubensäure),
2° unter Zers. schm. Kristallmehl. *Verb.* $C_{17}H_{17}O_3N$ (aus
Brenztraubensäure), Smp. 161°, $[\alpha]_D = +88{,}82°$. Die
-Base bereitete Verb. schm. bei 161°, $[\alpha]_D = -87{,}71°$.
r Basen. r-Base gibt in Benzollsg. mit CH_3COCl die
$N = C_6H_5.CH.(OCOCH_3).CH(C_6H_5).NH_2$, farblose, seide-
elchen, Smp. 152°. *Chlorhydrat*, Smp. 193°. *d-Acetyl-*
9°, $[\alpha]_D = +12{,}74°$. *Chlorhydrat*, Smp. 196 bis 197°.
Smp. 159°, $[\alpha]_D = -12{,}80°$. *Chlorhydrat*, Smp. 196°.
verb., $C_{21}H_{19}O_2N$, federartig angeordnete Nadeln, Smp.
obenzoylverb., feine farblose Nadeln, Smp. 215°, $[\alpha]_D$
l-Monobenzoylverb., Smp. 214 bis 215°, $[\alpha]_D = -29°$.
ylverb., $C_{28}H_{23}O_3N$, erhält man, wenn man r-Base mit
sd. Benzoylchlorid übergießt; Smp. 187° (ein Isomeres
baum erhaltenen, bei 254° schm. Dibenzoylverb.). Aus
at der r-Base und CNOK erhält man den *Harnstoff*,
$C_6H_5.CH.OH.CH(C_6H_5)NH.CONH_2$, feine Nadeln (aus
llaceton enthaltend, schm. nach dem Trocknen bei 157°. *Tr.*

iuren. — Farbwerke vorm. Meister, Lucius u.
öchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Phenylamido-
l dessen Verbindungen. [D. R.-P. Nr. 151 538][1]). —
on HCN oder HCHO auf Anilin oder dessen Homologe
alkoh. oder wäss. alkalischer Lsg. erhält man *Phenyl-*
l und dessen Homologe. Der Körper ist wichtig wegen
ngen zur Indigogruppe. *Oett.*

Heller. Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf
Toluidine[2]). — Um festzustellen, ob das Dichlor-p-acet-
Duisberg[3]) vermutete Rolle eines Zwischenkörpers in
ihalogensubstituierter Essigsäure und p-Toluidin spielt,
en Körper p-Toluidin einwirken und erhielt als Reaktions-
n Körper wie Duisberg bei der Einw. von Dichloressig-
luidin, nämlich p-Tolylamido-p-methyloxindol und daraus
dation p-Tolylisatin-p-tolylimid. Läßt man Dichloracet-
ilin einwirken, so entsteht dagegen *Dianilidoacetanilid*,
$-CH-(NH-C_6H_5)_2$, farblose Nadeln, in A., Aceton und
Smp. 141 bis 142°. Zu einem Körper mit ganz analogen
gelangte Vf. durch die Rk. von Dichloracetanilid mit
Es entstand *Di-o-toluidoacetanilid*, $C_6H_5-NH-CO-CH$
$)_2$, Smp. 166,5 bis 167,5°. Bei Einw. von Trichloracet-
Toluidin bildet sich Oxalsäure-p-toluid, $CH_3-C_6H_4-NH$
$-C_6H_4-CH_3$, indem der zunächst entstehende Zwischen-
$H_4-NH-CO-CCl_2-NH-C_6H_4-CH_3$ als Ketochlorid mit

. **25**, 779. — [2]) Ann. Chem. **332**, 247—304. — [3]) Ber. **18**,
, S. 1150.

W. reagiert. Mittels dieser neuen Methode zur Darst. arylierter O stellt Vf. *Phenyl-p-tolyloxamid*, Smp. 206°, aus Trichloracetani p-Toluidin oder aus Trichloracet-p-toluid und Anilin dar. Lä Dichloressigsäure auf Anilin einwirken, so entstehen 2 isomere (α und β) von der Zus. $C_8H_7O_2N$. Die Körper haben die Eigens von Säuren und primären aromatischen Basen, sind hellgelbe Ag die bei höherer Temperatur zusammensintern. Die β-Verb. Gegensatz zur α-Verb. in kalter verd. Natriumacetatlsg. und i HCl l. Vf. vermutet in diesen Körpern Diamidostilbendicarbon Aus Anilin und Glyoxylsäure entsteht das *Anilinsalz der Anil säure*, $C_6H_5-N=CH-CO_2H, NH_2C_6H_5$, farblose Kristalle; Smp. 93°. Die freie, nicht isolierte Säure lagert sich in einen Kör der sich als identisch mit der oben genannten α-Verb. erwie Atomgruppierung in diesem schon von Böttinger [1]) gefundenen ist sehr wahrscheinlich $NH_2-C_6H_4-C-COOH$. Bei der Ein
||
p-Nitrobenzylcyanid auf Jod und Natrium bildet sich *p-p-Dinitro stilben*; schwach gelbe Kristalle; Smp. 268 bis 269°. Durch R steht daraus *p-p-Diamidodicyanstilben*; rote Nadeln; in Pyridin l oberhalb 300°. Durch Erhitzen des Nitrocyanids auf 185° schlossenen Rohr mit konz. HCl und Essigsäure erhält Vf. das *A der p-p-Dinitrostilbendicarbonsäure*; Smp. 197°. Daraus stellt ma Red. mittels $(NH_4)_2S$ *p-p-Diamidostilbendicarbonsäure* her; Smp l. in Pyridin, Aceton und Essigsäure. Auf analogem Wege wur entsprechenden Orthoverbb. hergestellt, nämlich *o-o-Dinitrocya* das beim Erhitzen über 210° braun wird, *o-o-Diamidocyanstilbe* 265° unter Dunkelfärbung, *o-o-Dinitrostilbendicarbonsäure*, Smp. unter Aufschäumen. Es war nicht möglich, aus dieser Verb. die amidostilbendicarbonsäure rein zu erhalten. — An diese Arbeit Vf. eine ausführliche Abhandlung „*Über Molekularschwingun Reaktionsschwingung*" an, in der er das Eintreten gewisser Rkk. Vorhandensein von Molekülschwingungen zurückführt. Die neu is Verbb. sind: Dianilidoacetanilid, $C_{20}H_{19}ON_3$, Smp. 141 bis 142° toluidoacetanilid, $C_{22}H_{23}ON_3$, Smp. 166,5 bis 167,5°; Phenyl-p-tolyl $C_{15}H_{14}O_2N_2$, Smp. 206°; Anilinsalz der Anilglyoxylsäure, $C_{14}H$ Smp. 92 bis 93°; p-p-Dinitrodicyanstilben, $C_{16}H_8N_4O_4$, Smp. 269°; p-p-Diamidodicyanstilben, $C_{16}H_{12}N_4$, Smp. oberhalb 300°; amidostilbendicarbonsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_4$; Anhydrid der p-p-Dinitro dicarbonsäure, $C_{16}H_8N_2O_7$, Smp. 197°; o-o-Dinitrodicyanstilben, $C_{16}H$ o-o-Diamidodicyanstilben, $C_{16}H_{12}N_4$, Smp. 265°; o-o-Dinitrost carbonsäure, $C_{16}H_{10}N_2O_8$, Smp. 237,5°.

Andrea Sanna. Reaktion von Bromdinitrobenzol auf Glyc — Je 1 Mol. 1-Brom-2,4-dinitrobenzol und Glycocoll wurden von Pyridin bzw. Pyridin + H_2O auf 180 bis 190° erhitzt, un 2 Stdn. erhielt Vf. neben Pyridinbromhydrat *Dinitrophenylami säure*, $C_8H_7O_6N_3 = C_6H_3(NHCH_2COOH)(NO_2)_2$, goldgelbe Bl Smp. 112°; l. in A., Ä., W., Essigsäure, wl. in Bzl., sehr wl. in P.

---

[1]) Ann. Chem. **198**, 222; JB. f. 1879, S. 602. — [2]) Gazz. chim. i II, 221—224.

CS_2. Salze: Ag-Salz, $C_8H_6O_6N_3Ag$, rosa gefärbte Nadeln, b-Salz, l. in A., W. und Ä., Smp. 173 bis 174°, sehr h die anderen Salze explodieren beim Erhitzen. Ba-Salz n Ä., Smp. 297°. Aus wäss. Na-Salzlsg. fällt $CaCl_2$ einen Cl_2 einen rötlichen, $FeCl_3$ einen intensiv roten, $MgSO_4$ $CdCl_2$ einen gelben, $ZnSO_4$ einen rötlichen Niederschlag. *Fu.*

e Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Darstellung von p-Amidoformylphenylglycin aus Formyl- D. R.-P. Nr. 154556][1]). — Behandelt man Formylphenyl- m Verfahren des Patentes Nr. 152012 [2]), so erhält man das nte *p-Amidoformylphenylglycin*, aus welchem man durch nit den Sulfosäuren des 1,8-Dioxynaphtalins und nach- fung dieselben Monoazofarbstoffe darstellen kann wie aus etylphenylglycin. Die Farbstoffe färben Wolle in kräftigen Tönen an. *Oett.*

e Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Darstellung von p-Amidoacetylphenylglycin aus Acetyl- [D. R.-P. Nr. 152012] [3]). — Acetylphenylglycin wird in chwefelsaurer Lsg. nitriert, dann mit Eisen und verd. d. Das erhaltene *p-Amidoacetylphenylglycin* wird zur n Mono- und Disazofarbstoffen benutzt. *Sd.*

Druce Lander. Iminoester und verwandte Verbindungen, uierten Oxamestern entsprechen [4]). — Die von Anschütz aus Methyldichloroxalat, $CO_2CH_3.CCl_2.OCH_3$, mit Aryl- nenen Iminoester sind gänzlich verschieden von den gleich aus substituierten Oxamaten erhaltenen Estern. Bei der konnten die Ergebnisse der genannten Vff. nur zum Teil n. — *Dipiperidooxalsäuredimethylester*, $CO_2CH_3.C(NC_5H_{10})_2$ Methyldichloroxalat und Piperidin; Sdp.$_{15}$ 106 bis 109°; . leicht in Methylalkohol und Piperidinoxalat zers. — *inooxalsäuredimethylester*, $CO_2CH_3.C(N.NH.C_6H_5).OCH_3$, Oxalphenylhydrazid aus Phenylhydrazin und Methyldi- np. 123 bis 124°; wird durch KOH zu dem sauren Ester *inooxalsäuremonomethylester* (zers. sich bei 99 bis 100°) r spaltet mit kochendem Methylalkohol CO_2 ab und zers. rmazan, $HC(N.NH.C_6H_5).N:NC_6H_5$. — *Semi-N-phenyl- dimethylester*, $CO_2CH_3.C(NC_6H_5).O.CH_3$, entsteht (neben *Methylphenylmethyloxamat*, $CO_2CH_3.CO.N(C_6H_5)CH_3$, s 175°) bei der Methylierung von Methyloxanilat mit l Methyljodid; schwach gelbe Fl., leicht beweglich, l. in leren Lösungsmitteln, Sdp.$_{12}$ 130 bis 132°. *Semi-N- lsäurediäthylester*, $CO_2(C_2H_5).C(N.C_7H_7).OC_2H_5$, auf e erhalten; Sdp.$_{14-15}$ 160 bis 162°. — Trockenes NH_3 iden letztgenannten und auf sonstige Iminoester ohne KOH führt sie in die K-Salze der Iminoestersäuren über.

l. 25, 1646. — [2]) Vgl. den folgenden Auszug. — [3]) Patentbl. Chem. Soc. J. 85, 984—997. — [5]) Ann. Chem. 306, 5; JB.

Methyldiphenylamidinooxalat, $CO_2CH_3.C(NC_6H_5).NHC_6H_5$, wur aus dem entsprechenden Iminoester, sondern aus der homologen verb. gewonnen; Smp. 65 bis 66°. *Äthyldi-p-tolylamidinooxalat*, C $.C(NC_7H_7).NHC_7H_7$, aus dem Diäthyliminoester und p-Toluidi 98 bis 100°; Pt-Salz, zers. sich bei 115 bis 120°. Das entspr *Methyldi-p-tolylamidinooxalat* schm. bei 103,5 bis 104,5°. — Di Arylamidinoester entstehen auch — entgegen den Angaben v schütz und Stiepel — als Hauptprodd. der Einw. von Methyl oxalat auf Anilin oder p-Toluidin, sei es in der Kälte oder in sd lsg.; in letzterem Falle entstehen noch Nebenprodd., darunter *oxanilat* bzw. *Methyl-p-tolyloxamat*, $CO_2CH_3.CO.NH.C_7H_7$; Sm (entsteht auch leicht aus Methyloxalat und p-Toluidin). — Di amidinooxalate können zu den entsprechenden *Amidinooxalsäu* seift werden; diese spalten beim Erhitzen CO_2 ab und gehen entsprechenden *Formamidine* über. Ebenso zers. sich die Este z. B. zu *Di-p-tolylmethylformamidin*, $HC(NC_7H_7).N(C_7H_7)CH_3$; bis 69°. Dasselbe Formamidin wird gewonnen durch Methylier Di-p-tolylformamidin oder durch Methylierung von Methyldi- amidinooxalat zu *Methyldi-p-tolylmethylamidinooxalat*, $CO_2CH_3.C$($.N(C_7H_7)CH_3$, Smp. 91 bis 92°; Hydrolyse zu der entsprechende und CO_2-Abspaltung aus der letzteren.

Anilide. — Henry Stanley Raper, John Thomas Tho und Julius Berend Cohen. Die Wirkung von Natriumhyp auf aromatische Sulfonamide [1]). — Bei der Einw. von NaOCl matische Sulfonamide sucht das eintretende Cl in erster Re o-Stellung zur NH_2-Gruppe auf; wenn indessen ein CH_3 vorhan die p-Stellung zur NH_2-Gruppe frei ist, geht Cl entweder in o- zu CH_3 oder in p-Stellung zu NH_2. In manchen Fällen, beson besetzter o-Stellung zum NH_2, geht die Rk. sehr langsam vor si bleibt ganz aus. Zur Untersuchung gelangten die Benzolsulf von Anilin, o-, m-, p-Toluidin, m-4-Xylidin, α- und β-Naphtylam Konstitution der durch Einw. von NaOCl erhaltenen halog Prodd. wurde durch Hydrolyse ermittelt. *Benzolsulfon-o-chlo* $C_{12}H_{10}O_2NClS$, Smp. 129 bis 130°; daneben entsteht eine klein der p-Verb., Smp. 116°. Zur Vervollständigung wurde die m-V m-Chloranilin synthetisch dargestellt: Smp. 121°. *Benzolsulfon- o-toluidid*, $C_{13}H_{12}O_2NClS$, Smp. 124 bis 125°, enthält Cl in p- zur NH_2-Gruppe; als Zwischenprod. entsteht wahrscheinlich sprechende Chloramid, $C_7H_7.NCl.SO_2.C_6H_5$, Smp. 99 bis 100 dem m-Toluidid entstehen: *Benzolsulfon-6-chlor-m-toluidid*, $C_{13}H_{12}$ Smp. 130°, und *Benzolsulfon-2,6-dichlor-m-toluidid*, $C_{13}H_{11}O_2NCl_2$ 114°. *Benzolsulfon-3-chlor-p-toluidid*, Smp. 110°. *Benzolsulfo xylidid*, bisher noch nicht bekannt, farblose Prismen, Smp. 125°, gibt *Benzolsulfon-5-chlor-m-4-xylidid*, $C_{14}H_{14}O_2NClS$, S bis 149°. Das *Benzolsulfon-α-naphtylamid*, farblose Nadeln, Sm reagiert nicht mit NaOCl. *Benzolsulfon-β-naphtylamid*, farblose Smp. 97 bis 98°, gibt *Benzolsulfon-1-chlor-β-naphtylamid*, $C_{16}H_{12}$ Smp. 130 bis 131°; als Zwischenprod. entsteht ein Na-Derivat.

[1]) Chem. Soc. J. 85, 371—378; vgl. auch Proc. Chem. Soc. 17, 26

ick Daniel Chattaway. Sulfonphenylchloramide und oramide[1]). — Nach einer vielfach bestätigten Theorie von geht der Eintritt von Halogenen in den Kern aromatischer irekt vor sich, sondern es bilden sich zunächst substituierte ide oder -bromide, die erst unter dem Einfluß bestimmter HCl oder Cl_2, intramol. umgelagert werden. Bei der Chlorie- scher Sulfonamide hatten Raper, Thompson u. Cohen[2]) rodd. nicht fassen können. Es gelingt dies jedoch leicht, Ggw. der umlagernden Stoffe vermeidet. Die Sulfonchlor- en bei der Einw. von HOCl auf die Sulfonanilide, kristalli- d sind verhältnismäßig stabil. Mit A. bilden sie Sulfonanilid ochlorit, das in Aldehyd und HCl zerfällt; aus HJ machen J frei. In Eisessig in Ggw. von wenig HCl erleiden sie akteristische Umlagerung. — *Benzolsulfonphenylchloramid*, $l.C_6H_5$, Smp. 61°, ist, wie auch die übrigen Glieder dieser f. ll., in P. Ä. wl., so daß sie aus einem Gemisch beider unter gewissen Vorsichtsmaßregeln gut kristallisieren. *nphenylchloramid*, $CH_3.C_6H_4.SO_2.NCl.C_6H_5$, Smp. 91°, *p-chlorphenylchloramid*, $C_6H_5.SO_2.NCl.C_6H_4Cl$, Smp. 97°, *hlorsulfonanilid*, $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4Cl$, Smp. 95°, gen Sulfonanilide aus den entsprechenden Anilinen und n bereitet. *p-Toluolsulfon-p-chlorphenylchloramid*, CH_3 $NCl.C_6H_4Cl$, Smp. 102°; *Benzol-2,4-dichlorsulfonanilid*, $H.C_6H_3Cl_2$, Smp. 128°; *Benzolsulfon-2,4-dichlorphenyl-* $H_5.SO_2.NCl.C_6H_3Cl_2$, Smp. 89° (kann auch sehr leicht orierungsprod. von Benzolsulfonanilid in Ggw. von Eisessig len); *p-Toluol-2,4-dichlorsulfonanilid*, $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH$ p. 126°; *p-Toluol-2,4-dichlorphenylchloramid*, $CH_3.C_6H_4$ H_3Cl_2, Smp. 81°; *Benzolsulfon-p-tolylchloramid*, $C_6H_5.SO_2$ CH_3, Smp. 86°; *p-Toluolsulfon-p-tolylchloramid*, $CH_3.C_6H_4$ $_3H_4.CH_3$, Smp. 109°; *Benzolsulfon-o-tolylchloramid*, C_6H_5 $_3H_4.CH_3$, Smp. 106°; *p-Toluolsulfon-o-toluidid*, $CH_3.C_6H_4$ $H_4.CH_3$, Smp. 110°; *p-Toluolsulfon-o-tolylchloramid*, CH_3 $Cl.C_6H_4.CH_3$, Smp. 101°; *m-Nitrobenzolsulfonanilid*, NO_2 $NH.C_6H_5$, Smp. 126°; *m-Nitrobenzolsulfonphenylchloramid*, $O_2.NCl.C_6H_5$, Smp. 106°; *m-Nitrobenzolsulfon-o-toluidid*, $O_2.NH.C_6H_4.CH_3$, Smp. 164°; *m-Nitrobenzolsulfon-o-tolyl-* $O_2.C_6H_4.SO_2.NCl.C_6H_4.CH_3$, Smp. 118°; *m-Nitrobenzol-* *lid*, Smp. 132°; *m-Nitrobenzolsulfon-p-tolylchloramid*, Smp. *-m-disulfonanilid*, $C_6H_4.(SO_2.NH.C_6H_5)_2$, Smp. 150°; *lfonphenylchloramid*, $C_6H_4(SO_2.NCl.C_6H_5)_2$, Smp. 124°. *A.*

raun. Über Cyanbenzolsulfamide primärer Basen[3]). — lid setzt sich bei Ggw. von Alkali mit Bromcyan sehr nd liefert das leicht zu reinigende Phenylcyanbenzolsulf- Ausbeute. $C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5)Na + BrCN = BrNa$ $.N(C_6H_5)CN$. Unter Eliminierung des Benzolsulfo- und s entsteht durch Verseifung leicht Anilin. Die Erwartung,

---

Soc. J. 85, 1181—1187. — [2]) Vgl. voriges Referat. — [3]) Ber. 2.

daß die Cyanbenzolsulfamide anderer primärer Basen sich daz wenden ließen, um schlecht oder gar nicht kristallisierende Benz amide leichter zu reinigen, hat sich nur zum geringen Teil erfü Die Cyanbenzolsulfamide werden am besten durch allmählichen von 1 Mol. alkoh. Kali und 1 Mol. BrCN zu der alkoh. Lsg. de amide gebildet, nach Beendigung der Rk. wird mit W. ausgefällt, Zerreiben mit Alkali von anhaftendem Sulfamid befreit und durc kristallisieren oder Vakuumdest. gereinigt. *Phenylbenzolsulfocya* $C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5).CN$, Smp. 66 bis 67°; *p-Tolylbenzolsulfocya* $C_6H_5.SO_2.N(C_6H_4.CH_3).CN$, Smp. 88°; *p-Anisylbenzolsulfocya* $C_6H_5.SO_2.N.(C_6H_4.O.CH_3).CN$, Smp. 90 bis 91°; das in de ratur noch nicht beschriebene *Benzolsulfo-p-anisidid*, $C_6H_5.SC$ $C_6H_4.O.CH_3$, schm. bei 95 bis 96°; *Methylbenzolsulfocyanamid*, $.SO_2.N(CH_3).CN$, $Sdp._{30}$ 205°, Smp. 45 bis 46°; *Äthylbenzolsulf amid*, $C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5).CN$, $Sdp._{15}$ 195°. Die Cyansulfami sich vom o-Toluidin, o-Anisidin, o-Chloranilin und anderen in o-St substituierten aromatischen Aminen ableiten, wurden in schlechte beute erhalten und nicht weiter untersucht. Das dabei darg *o-Chlorbenzolsulfanilid* (noch nicht beschrieben) bildet spießige K vom Smp. 127°. Die auffallend leicht mit verd. Säuren und A auszuführende Verseifung der Cyangruppe in den Benzolsulfocyan läßt sich auch glatt durch alkoh. Ammoniak in der Kälte durchf

P. Lemoult. Einwirkung von PCl_3 auf einige primäre cy Amine beim Siedepunkt; Reduktion von PCl_3 unter Bildung von phor [1]). — Zu Anilin, welches in Bzl., Ä. oder Chlf. gelöst ist, w demselben Lösungsmittel PCl_3 hinzugefügt. Während der heftig scheidet sich $C_6H_5NH_2, HCl$ ab. Es wird einige Stunden im Sied halten und dann das Lösungsmittel abgedampft. Es wird dann l Zeit bis zum Sieden des Amins erhitzt. Es findet während dies Abscheidung eines orangeroten Körpers, aber keine Gasentw. statt. dem Erkalten wird die Masse fest. Es werden aus dem Gemisch Ausziehen mit geeigneten Lösungsmitteln folgende Körper isolier phenylamin, das *Anilid der Orthophosphorsäure* $O{=}P(NHC_6H_5)_3$, $Cl{-}P(NHC_6H_5)_4$ und eine kleine Menge einer orangefarbenen Sul die hauptsächlich aus P besteht. Es verhält sich demnach PCl ähnlich wie PCl_5; es ist anzunehmen, daß PCl_3 sich in PCl_5 verw nach der Gleichung: $5PCl_3 = 3PCl_5 + P_2$. — Die beschriebe besitzt allgemeinen Charakter und wurde von dem Vf. auch auf methylanilin, o- und p-Toluidin und Xylidin angewendet.

P. Lemoult. Über die Phosphor-Stickstoffbasen vom $(RNH)_3P{=}NR$ [2]). — Vf. setzt seine früher mit dem Anilin gem Synthesen mit den Homologen desselben fort. Man geht von den hydraten aus, welche durch lange Einw. von PCl_5 auf die Ami stehen. Die Heftigkeit der Rk. wird anfangs durch Verd. mit Lösungsmittel gemildert, dann wird allmählich bis zum Sdp. des erhitzt und diese Temperatur 24 bis 28 Stdn. aufrecht erhalten

[1]) Compt. rend. **138**, 1223—1225; vgl. auch JB. f. 1903, S. 11
[2]) Compt. rend. **138**, 815—817.

Rk. erhält man den Körper $O{=}P(NHR)_3$ und das Chlor-
gesuchten Base. Beide lassen sich leicht durch A. trennen.
chied zwischen den neuen Basen und den Derivaten des
eht hauptsächlich in der Löslichkeit der Sulfate der ersteren
rend die der letzteren unl. sind) und in ihrer geringeren
— *Chlorhydrat des o-Toluidinderivates*, $Cl{-}P(NH\,.\,C_6H_4$
. 254° unter Zers.; *Nitrat*, $NO_3{-}P(NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3)_4$, Smp.
oplatinat, $PtCl_4,[PCl(NHC_7H_7)_4]_2$, zers. sich bei 235 bis 240°.
inderivate. Chlorhydrat, $Cl{-}P(NH\,.\,C_8H_9)_4$, Smp. 264° unter
it, $NO_3\,.\,P\,.(NH\,.\,C_8H_9)_4$, Smp. 246 bis 248° unter Zers.;
at, $PtCl_4, 2\,[PCl(NH\,.\,C_8H_9)_4]$, zers. sich bei 260°. *Ba.*

noult. Über das Orthophosphorsäureanilid und seine Homo-
der Nichtexistenz der Verbindung $C_6H_5NH{-}P{\equiv}(NC_6H_5)_2$ [1]).
en früher beschriebenen Methoden [2]) kann man zur Darst.
osphorsäureaniliden die Chlortetranilidoderivate $PCl(NHR)_4$
Diese entstehen bei längerer Einw. von PCl_5 auf Amine und
ner Lsg. von alkoh. KOH leicht je 1 Mol. HCl und Amin
sollte im einfachsten Falle *Triphenylamidodiimidophosphor*
in Körper, der schon von Gilpin [3]) als $C_6H_5.NH.P\vdots(C_6H_5.N)_2$
worden ist. Doch zeigte eine genaue Nachprüfung der
en Versuche, daß dieser nicht die eben genannte Verb.,
hophosphorsäureanilid in den Händen gehabt hat, das auch
n erwähnten Rk. fast quantitativ entsteht. Nach derselben
rde dargestellt *Orthophosphorsäure-asymm.-m-xylidid*, PO
$CH_3)_2]_3$, lange Nadeln, Smp. 225°. *Fu.*

moult. Über den Abbau einiger sekundärer cyklischer
· PCl_5 und PCl_3 geben bei der Einw. auf sekundäre Amine
In der Lsg. entstehen also primäre Amine. Damit stimmt
gefundene Tatsache überein, daß die festen Reaktionsprodd.,
Einw. von PCl_5 und PCl_3 auf Monomethylanilin entstehen,
sind wie die bei der Rk. der beiden Chloride auf Anilin
Körper [5]). Bei Monoäthyl- und Benzylanilin sind die Vor-
lizierter und noch nicht ganz aufgeklärt. *Fu.*

droux. Neue Darstellungsmethode der Anilide [6]). — Vf.
nilide nach den folgenden allgemeinen Gleichungen dar:
$Mg.J + R'.COOR'' = MgJ(OR'') + (R').(R.NH)C(.NH.R)$
$(R')(NH.R)C.(NH.R)(OMgJ) + HCl = R.NH_2 + MgJCl$
HR. Die Verb. R.NH.Mg.J wird erhalten, indem man das
ner Lsg. von Methylmagnesiumjodid in der Kälte fließen
dem man eine Mischung von Jodmethyl und Amin bei Ggw.
dem Mg reagieren läßt. Man läßt in die Fl., welche die
rganische Verb. enthält, ein halbes Mol. des Esters fließen.
f der heftigen Rk. behandelt man die Masse mit verd. HCl.
che Schicht enthält das Anilid. Folgende Tabelle gibt die

pt. rend. 139, 206—209. — [2]) Vgl. die vorigen Referate. —
em. J. 27, 444 (1902). — [4]) Compt. rend. 139, 978—981. —
es Referat. — [6]) Compt. rend. 138, 1427—1429.

Ausgangsmaterial		Anilide
Ester	Amine	
Amylformiat	Anilin	$HCO.NH.C_6H_5$
Amylformiat	β-Naphtylamin	$HCO.NH.C_{10}H_7$
Äthylacetat	Anilin	$CH_3.CO.NH.C_6H_5$
Äthylacetat	Paratoluidin	$CH_3.CO.NH.C_6H_4.C$
Äthylacetat	β-Naphtylamin	$CH_3.CO.NH.C_{10}H_7$
Äthylpropionat	Anilin	$CH_3.CH_2.CO.NH.C_6$
Äthylpropionat	Toluidin	$CH_3.CH_2.CO.NH.C_6H_4$
Äthylbenzoat	Anilin	$C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$
Äthylbenzoat	o-Toluidin	$C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.C$
Methylsalicylat	Anilin	$OH.C_6H_4.CO.NH.C_6$
Methylsalicylat	p-Toluidin	$OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4$

V. Auger. Die Reaktion der Säurechloride auf aromatis tiäre Basen [1]). — Die von Hess [2]) gefundene Rk., nach der B chlorid bei 190° mit Dimethyl- bzw. Diäthylanilin unter Bildu Methyl- bzw. Äthylbenzoylanilin reagiert, ist auch auf die Säure der Fettreihe anwendbar, so daß man schreiben kann $RCOCl + Ar$ $= ArNR_1COR + R_2Cl$, wo R_1 das Radikal ist, das das kleins Gew. besitzt. Nach dieser Methode wurden dargestellt: *Acety anilin* aus Acetylchlorid und Dibenzylanilin bei 200°; farblose Smp. 58°; fast unl. in W., wl. in Ligroin, ll. in anderen orga Lösungsmitteln. *Valerylmethylanilin*, $C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2.CH$ aus Isovalerylchlorid und Dimethylanilin, identisch mit dem Pr Isovalerylchlorid und einem Gemisch von Pyridin und Monomethy Smp. 22°, $Sdp._{50}$ 170°; unl. in W., ll. in neutralen Lösungsmitte Versuche, durch überschüssiges Säurechlorid diacylierte sekundär herzustellen, schlugen fehl.

Franz Sachs und Hermann Loevy. Über die Einwirku magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle und Isonitril — Vff. haben ihre Untersuchungen [4]) über die Einw. von mag organischen Verbb. auf Senföle fortgesetzt und im weiteren di dieser Verbb. auch auf Isonitrile studiert. Dabei wurden Ve halten von der Formel R–N=C(–Aryl, –MgBr), welche bei der lung mit Mineralsäuren vorübergehend wohl Aldehydimidderivat =CH–Aryl, und dann Aldehyde, O=CH–Aryl, gaben. In die liegt also ein neuer Weg zur Darst. von Aldehyden vor. So wu der Einw. von Methylcarbylamin auf Phenylmagnesiumbromid u des Prod. mit H_2SO_4 *Benzaldehyd* erhalten. *Thiophenylessigsäu* $C_6H_5–CH_2–CS–NH–C_6H_5$, aus Phenylsenföl und Phenylmag bromid, hellgelbe Nadeln, Smp. 87°. *Thioacet-p-chloranilid*, C_8H aus 1,4-Chlorphenylsenföl mit Magnesiummethyljodid, schwac Nadeln, Smp. 143°. *Thioacet-p-phenetidid (Thiophenacetin)*, C –NH–C_6H_4–OC_2H_5, aus p-Phenetylsenföl mit Magnesiummeth schwach gelbe Blättchen, Smp. 99 bis 100°. *Thiopropion-p-phe* C_2H_5–CS–NH–C_6H_4–OC_2H_5, mit Magnesiumäthylbromid, schwac

[1]) Compt. rend. 139, 299—301. — [2]) Ber. 18, 685; JB. f. 1885, — [3]) Ber. 37, 874—878. — [4]) Ber. 36, 585; JB. f. 1903, S. 1210.

Smp. 74 bis 75°. *Thiobenzoësäure-p-phenetidid*, C_6H_5–CS –OC_2H_5, mit Phenylmagnesiumbromid, glänzende, intensiv hen, Smp. 127°. *Dithiopropionylbenzidin*, (C_2H_5–CS–NH

–NH–CS–C_2H_5), aus Benzidinsenföl und Magnesiumäthyl- nz schwach gelblich weiße, verästelte Nadeln, Smp. 228 bis *obenzoësäuremethylamid*, C_6H_5–CS–NH–CH_3, aus Methyl- Phenylmagnesiumbromid, hellgelbe glänzende Nadeln, ll. wer l. in A., unl. in W.; Smp. 79°. Mittels Allylsenföls ende Verbb. erhalten: *Thioacetallylamid*, CH_3–CS–NH–CH_2 gelbes Öl, $Sdp._{17}$ 135 bis 136°. *Thiopropionallylamid*, C_2H_5–CS , gelbes Öl, $Sdp._{12}$ 136°. *Bromadditionsprod.*, $C_6H_{11}NSBr_2$, ße Nadeln aus absolutem A., Smp. 179°; *Thiobenzoësäure*- $_6H_5$–CS–NH–C_3H_5, gelbes Öl, $Sdp._{17}$ 214 bis 215°. *Brom*-*d.*, $C_{10}H_{11}NSBr_2$, weiße glänzende Nadeln aus Eisessig, is 209°. *Wt.*

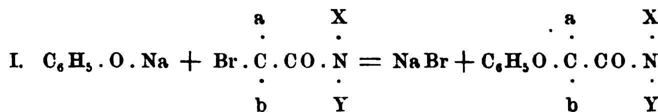
rick Daniel Chattaway und John Mello Wadmore. chsubstituierter Aniline[1]). — Eine Anzahl *Acylderivate der l 2,4,6-trihalogensubstituierten Aniline* wurde im Verlauf suchung über die Erscheinungen der intramol. Umlagerung chen Aminen dargestellt. Die Anilide wurden erhalten durch bstituierter Aniline mit der äquivalenten Menge Propionyl- ylchlorid auf 160 bis 180° bis zum Aufhören der HCl-Entw. wurden entweder aus A. oder einer Mischung von Chlf. und umkristallisiert. Die N-Chloride entstehen durch Zufügen n Chlorkalklsg. im Überschuß zu dem in Eisessig gelösten chst als klebrige Fl., die bei Abkühlung bald erstarrt und ristallisation aus P. Ä., dem eventuell etwas Chlf. zugesetzt t wird. — *4-Chloro-6-bromobenzanilid*, $C_6H_3ClBr.NH.CO$ A. in dünnen, farblosen Prismen. Smp. 130,5°. — *1-Benzoyl-4-chloro-6-bromobenzol*, $C_6H_3ClBr.NCl.CO.C_6H_5$, farblose p. 62°. — *4-Chloro-6-bromopropionanilid*, $C_6H_3ClBr.NH$ dünne, farblose Prismen, Smp. 128,5°. — *2-Chloro-4-bromo*- $C_6H_3ClBr.NH.CO.C_6H_5$, aus A. in durchsichtigen, farb- en Prismen, Smp. 145°. — *1-Benzoylchloramino-2-chloro-4-*, $C_6H_3ClBr.NCl.CO.C_6H_5$, farblose Platten, Smp. 74°. — *-bromopropionanilid*, $C_6H_3ClBr.NH.CO.C_2H_5$, farblose, Nadeln, Smp. 129°. — *1-Benzoylchloramino-2,4,6-tribrom*- $_2Br_3.NCl.CO.C_6H_5$, glänzende, farblose, rhombische Tafeln an den Ecken, Smp. 115°. — *4-Chloro-2,6-dibrombenzanilid*, .NH.CO.C_6H_5, durchsichtige, farblose Tafeln, Smp. 194°. *ylchloramino-4-chloro-2,6-dibrombenzol*, $C_6H_2ClBr_2.NCl.CO$ ze, farblose, durchsichtige, vierseitige Prismen mit Domen- 111°. — *4-Chloro-2,6-dibrompropionanilid*, $C_6H_2ClBr_2.NH$ lange, farblose, flache Prismen, Smp. 185°. — *1-Propionyl-4-chloro-2,6-dibrombenzol*, $C_6H_2ClBr_2.NCl.CO.C_2H_5$, dünne, ge, farblose Prismen, Smp. 74°. — *2,6-Dichloro-4-brombenz*- $_2Cl_2Br.NH.CO.C_6H_5$, kurze, farblose Prismen, Smp. 195°.

---

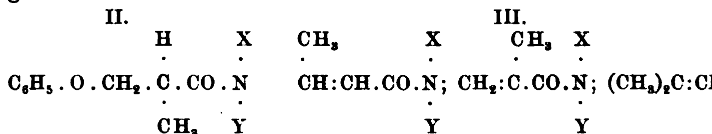
n. Soc. J. **85**, 179—182; Proceed. Chem. Soc. **20**, 16.

— *1-Benzoylchloramino-2,6-dichloro-4-brombenzol*, $C_6H_2Cl_2Br$.N .C_6H_5, durchsichtige, farblose Platten, Smp. 95°. — *2,6-Dic bromopropionanilid*, $C_6H_2Cl_2Br$.NH.CO.C_2H_5, farblose, flache I Smp. 184°. — *1-Benzoylchloramino-2,4-dichloro-6-brombenzol*, sichtige, farblose, vierseitige Prismen, Smp. 92°. — *2,4-Dic brompropionanilid*, $C_6H_2Cl_2Br$.NH.CO.C_2H_5, farblose Nadeln 165°. — *2-Chloro-4,6-dibrombenzanilid*, $C_6H_2ClBr_2$.NH.CO farblose, kurze Prismen, begrenzt durch Pyramiden, Smp. 1 *1-Benzoylchloramino-2-chloro-4,6-dibrombenzol*, $C_6H_2ClBr_2$.N .C_6H_5 farblose, kurze, vierseitige Prismen mit Domenenden, Sn —*2-Chloro-4,6-dibromopropionanilid*, $C_6H_2ClBr_2$.NH.CO.C_2H lose Nadeln, Smp. 185,5°.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LX. Umset des α-Brompropionsäurebenzylanilids und des Di-α-monobrompr äthylendiphenyldiamins[1]). — In den letzten Abhandlungen (LV bi wurden 63 Kombinationen des Schemas:



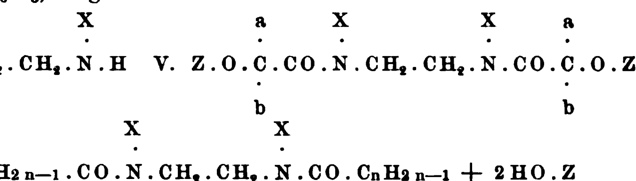
beschrieben; in 53 Fällen waren die normalen Verkettungsprod (I) entstanden, in zwei Fällen waren neben ihnen die Ausweichpro in 14 Fällen neben (I) oder ausschließlich die Spaltprodd. (I getreten:



Vf. wollte nun aufklären, durch welche Umstände die Rkk. I zu vorherrschenden werden. Um systematisch vorzugehen, wu nächst das *α-Brompropionylbenzylanilid* statt mit *Natriumphen* den Natriumsalzen des *o-Kresols*, *Thymols* und des *Carvacrols* um Ein störender Einfluß der o-Substituierten auf die Reaktionsa -Grenze war nicht nachzuweisen. *Natrium-o-kresolat* mit 10 Lsgg. des bei 80° schm. *Brompropionylbenzylanilids* gab nur *o-K propionylbenzylanilin*, $CH_3.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.N(CH_2.C_6H_5)$ Smp. 60 bis 61°. *Natriumthymolat* lieferte *Thymoxypropionylbenzy* $C_{26}H_{29}O_2N$, Smp. 52°. *Natriumcarvacrolat* gab *Carvacroxypr benzylanilin*, $C_{26}H_{29}O_2N$, Smp. 60 bis 61°, neben etwas Carvac Für die weiteren Verkettungsstudien wurden die gut kristallisie α-Bromfettsäurederivate der früher in der Piperazingruppe verw Basen des Typus IV gewählt. Für X wurde Phenyl, o- und p α- und β-Naphtyl gewählt. Die Kombination mit den Natriu des Phenols und den beiden Naphtolen (Z) mußte normal zu Ver Formel, anormal zu den Spaltungsprodd. des Typus VI führe die Hydroxykörper HO.Z in wäss. Alkali l., die Prodd. V und V

[1]) Ber. 37, 4341—4350. — [2]) Ber. 34, 1835—1854, 2057—2069, 212

ließ sich mit Natronlauge eine genügend genaue Trennung
stimmung des Phenols bzw. der beiden Naphtole durch-
aß eine Skala gewonnen werden konnte, welche das Zu-
Rk. VI von 0 Proz. (a = H, b = CH_3, X = C_6H_5,
bis zu 74 Proz. (a = H, b = $CH(CH_3)_2$, X = O.C_6H_4
$_6H_5$) zeigt.



H_{2n-1}.CO.N.CH_2.CH_2.N.CO.C_nH_{2n-1} + 2HO.Z

rompropionyläthylendiphenyldiamin, Br.CH(CH_3).CO.N
CH_2.N.(.C_6H_5)CO.CH(CH_3).Br, wurde mit den Na-
n des Phenols, des α- und β-Naphtols, des o- und p-Kresols,
reäthylesters und des Malonsäurediäthylesters umgesetzt.
ten überall normal an Stelle des Br. Spaltungsrkk. wurden
ntet. — *Diphenoxy-α-dipropionyläthylendiphenyldiamin*,
(CH_3).CO.N(C_6H_5).CH_2.]$_2$, Smp. 114°. *Dikresoxy-α-di-
endiphenyldiamin.* *Dinaphtoxy-α-dipropionyläthylendi-*
[$C_{10}H_7$.O.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5).CH_2.]$_2$. *α-Napht-*
np. 155°. *β-Naphtoxykörper*, Smp. 90 bis 94. *Diäthyl-
cypropionyläthylendiphenyldiamin*, [C_2H_5.O.CO.C_6H_4.O
O.N(C_6H_5).CH_2.]$_2$, Smp. 141°. Daraus durch Verseifung:
-α-oxypropionyläthylendiphenyldiamin, Smp. 276°. — *Di-
ylbernsteinsäureäthylendiphenyldiamin*, [(C_2H_5O.CO)$_2$CH
O.N(C_6H_5).CH_2.]$_2$, Smp. 166°. *Frw.*

Bischoff. Studien über Verkettungen. LXI. Um-
Di-α-brompropionyläthylenditolyldiamine[1]). — Vf. hat in
den Arbeit den Einfluß festgestellt, welchen der Ersatz des
n Tolylreste auf den Gang der Ankettung verschiedener
System des Dipropinonyläthylendianilins mittels Sauerstoff
rgab sich, daß der p-Tolylrest keinen Unterschied gegen-
zeigt, daß aber der o-Tolylrest den zeitlichen Verlauf
ng mit Natriumphenolat verzögert und auch dem ent-
Spaltungstendenz, wenigstens bei den Naphtolen, etwas
i-α-brompropionyläthylendi-o-tolyldiamin gab mit Natrium-
α-phenoxypropionyläthylendi-o-tolyldiamin, $C_{34}H_{36}O_4N_2$,
138°. Analog wurden erhalten: *Di-a-naphtoxy-α-propionyl-
yldiamin*, $C_{42}H_{40}O_4N_2$, Smp. 153 bis 154°. — *Di-β-napht-
yläthylendi-o-tolyldiamin*, $C_{42}H_{40}O_4N_2$, Smp. 195 bis 196°.
brompropionyläthylendi-p-tolyldiamin gab mit Natrium-
normalen *Diphenoxykörper*, [C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.N
H_2.]$_2$, Smp. 130°, und ein Isomeres, Smp. 101 bis 102°.
α-naphtolat entstand das *Di-α-naphtoxyprod.*, $C_{42}H_{40}O_4N_2$,
52°, mit Natrium-β-naphtolat der *Di-β-naphtoxykörper*,
Smp. 90 bis 91° (unter Zers.). *Frw.*

---

[1]) ...7, 4350—4355.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LXII. U
gen der Di-α-brompropionyläthylendinaphtyldiamine [1]). — D
derliche *Äthylendi-α-naphtyldiamin* wurde schneller und re
früher durch Erhitzen von Naphtylamin mit Äthylenbromid in ei
von 130° erhalten. Gleichzeitig entstehendes *Dinaphtylpiperaz*
beim Auskochen des Reaktionsgemisches mit wenig Methylalk
Behandlung mit kaltem Aceton ungelöst. Mit Natriumphenola
das *Di-α-monobrompropionyläthylendi-α-naphtylamin* ein Iso
misch des *Diphenoxypropionyläthylendi-α-naphtyldiamins*, [C_6H
(CH_3).CO.N($C_{10}H_7$).CH_2.]$_2$, hochschmelzendes Isomeres, Sm
Natrium-α-naphtolat gab wahrscheinlich den normalen Verk
körper: *Di-α-naphtoxy-α-propionyläthylendi-α-naphtyldiamin*;
β-naphtolat das *Di-β-naphtoxy-α-propionyläthylendi-α-naphty*
$C_{48}H_{40}O_4N_2$, Smp. 204°. — Mit Natriumphenolat gab das *Di*
brompropionyläthylendi-β-naphtyldiamin das *Diphenoxy-α-p*
äthylendi-β-naphtyldiamin. $C_{40}H_{36}O_4N_2$, Smp. 192 bis 193°; mit
α-naphtolat ein nicht kristallisierendes Pulver, welches wahrs
das normale Verkettungsprod. enthielt; mit Natrium-β-naphtola
β-naphtoxy-α-propionyläthylendi-β-naphtyldiamin, $C_{48}H_{40}O_4N_2$, S
— Die in dieser und den beiden voranstehenden Mitteilungen
benen Verkettungsreaktionen der *Dipropionyldiaryldiamine* sin
Schwierigkeiten begegnet. Die größten Reste, wie Salicyl- und Ma
ester, treten normal zweimal ein. In bezug auf die Art der Rk. u
Zahlen der nach längerer Kochdauer erzielten Endprodd. war
sonderer Einfluß von X und Z zu erkennen. Die Abspaltung d
oxykörper bewegte sich in niedrigen Zahlen, doch tritt schon
deutung dafür auf, daß in dieser Hinsicht o-Tolyl und α-Nap
aussichtlich bei den weiter zu verfolgenden Kombinationen vo
Stelle aus die Abspaltung von Z.OH begünstigen werden.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LXII
setzungen der Di-α-monobrombutyryläthylendiaryldiamine [2]). —
Mitwirkung von Fränkel, Winokurow, Tobilewitsch, Mir
Jasinsky, Wulffius und von Berent wurden wie bei der
propionsäure die Umsetzungen von Natriumphenolat, -α- und β-N
mit fünf Derivaten des Schemas


$CH_3.CH_2$ X X $CH_2.CH_3$


Br.CH.CO.N.CH_2.CH_2.N.CO.CH.CO.Br

studiert. Dabei wurden stets die normalen Verkettungsprodd.
während die Spaltkörper (Acrylderivate), sofern sie überhaupt en
waren, nur in den geringen Mutterlaugen sein konnten. Die
der *Diaryloxybutyrylkörper* wurde zwar vermutet, aber es ko
allen Fällen nur die *Crotonylderivate* als wohlcharakterisierte E
isoliert werden. Es handelt sich also um *Ausweichrkk.*,
geführt durch Verlängerung zweier Kettenzweige um je ein an
sich ganz indifferentes *Methyl* in „*kritischer*“ Position, nämlich
5 für das Verhältnis CH_3 = Z und 1 bis 6 für CH_3 = X.
setzungsgrenzen betrugen bei genügend langem Kochen meist

[1]) Ber. 37, 4356—4362. — [2]) Daselbst, S. 4548—4556.

ie *Ausweichrk.*, d. h. die Beträge abgespaltener Hydroxy-
olgende Zusammenstellung:

= Phenyl, p-Tolyl	II. Gruppe: X = o-Tolyl bzw.
β-Naphtyl	α-Naphtyl
nyl . . 27 bis 31 Proz.	Z = Phenyl . . . 43 Proz. 36 Proz.
aphtyl 27 „ 32 „	= β-Naphtyl. . 35 „ 39 „
aphtyl 36 „ 37 „	= α-Naphtyl. . 50 „ 48 „

Einfluß der o-Substituenten tritt auch hier in den Körpern zutage, da diese alle relativ höhere Spaltungsbeträge Kombinationen der I. Gruppe. — *Di-α-monobrombutyryl-ldiamin* gab mit Natriumphenolat das *Di-α-crotonyl-ldiamin*, $C_{22}H_{24}O_2N_2$, Smp. 174 bis 176°. *Di-α-mono-ylenditolyldiamin* lieferte mit Natriumphenolat, α- und neben dem normalen Verkettungskörper *Diphenoxy-ndi-o-tolyldiamin* den Spaltkörper *Di-α-crotonyläthylendi-*$C_{24}H_{28}O_2N_2$, Smp. 211°. *Di-α-monobrombutyryläthylendi-*gab mit Natriumphenolat, -α- und -β-naphtolat *Di-α-cro-o-tolyldiamin*, [$CH_3 . CH_3 : CH . CO . N(C_6H_4 . CH_3) . CH_2 .]_2$, *i-α-monobrombutyryläthylendi-α-naphtyldiamin* lieferte mit erbb. *Dicrotonyläthylendi-α-naphtyldiamin*, $C_{30}H_{28}O_2N_{21}$, d geringe Mengen des normalen Verkettungsprod. *Di-yryläthylendi-β-naphtyldiamin* gab *Di-α-crotonyläthylendi-n*, $C_{30}H_{28}O_2N_2$, Smp. 208°, und die normalen Verkettungs-*henoxyderivat*, Smp. 55 bis 57°, den *α-Naphtoxykörper*, 7°, und die *β-Naphtoxyverb.*, Smp. 59 bis 60°. *Frw.*

:hoff. Studien über Verkettungen. LXIV. Umsetzungen romisobutyryläthylendiaryldiamine [1]). — Die Umsetzungen enolats mit den Bromisobutyrylderivaten verliefen träger vorhergehenden Abhandlung beschriebenen. Die Grenz-setzungen lassen weder einen spez. Einfluß von X noch n. In den einzelnen Fällen ließen sich bald die normalen odd., bald die Spaltkörper leichter gewinnen. — *Di-α-mono-ithylendiphenyldiamin* gab mit Natriumphenolat den *Di-* $C_{34}H_{36}O_4N_2$, Smp. 200 bis 203°, wahrscheinlich neben *n*, Smp. 111°; mit Natrium-α-naphtolat das *Dinaphtoxy-*O_4N_2, neben dem *Dimethacrylprod.*, $C_{22}H_{42}O_2N_2$; mit htolat das *Di-β-naphtoxyisobutyryläthylendiphenyldiamin*, mp. 182°. — *Di-α-monobromisobutyryläthylendi-o-tolyl-* mit Natriumphenolat und -α-naphtolat das Spaltungs-*crylsäureäthylendi-o-tolyldiamin*, [$CH_2 : C(CH_3) . CO . N$ $H_2 .]_2$, Smp. 131°; mit Natrium-β-naphtolat das normale od. *Dinaphtoxyisobutyryläthylenditolyldiamin*, [$C_{10}H_7 . O . C$ $(C_6H_4 . CH_3) . CH_2 .]_2$, Smp. 206°, daneben den amorphen er, Smp. 115°. — *Di-α-monobromisobutyryläthylendi-*ab die normalen Verkettungsprodd. *Diphenoxyisobutyryl-yldiamin*, $C_{24}H_{28}O_4N_2$, Smp. 171°, *Di-α-naphtoxy-ndi-p-tolyldiamin*, $C_{44}H_{44}O_4N_2$, Smp. 195°, und *Di-utyryläthylendi-p-tolyldiamin*, $C_{44}H_{44}O_4N_2$, Smp. 179°.

4556—4570.

— *Di-α-monobromisobutyryläthylendi-α-naphtyldiamin* gab *Dimethacrylsäureäthylendi-α-naphtyldiamin*, $[CH_2:C(CH_3).CO.N$ $.CH_2.]_2$, Smp. 244 bis 247°. — *Di-α-monobromisobutyryläth* *β-naphtyldiamin* lieferte die normalen Verkettungsprodd.: das *oxyisobutyryläthylendi-β-naphtyldiamin*, $[C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.N$ $.CH_2.]_2$, Smp. 190°, mit Natriumphenolat und das *Di-β-naph* *butyryläthylendi-β-naphtyldiamin*, $C_{50}H_{44}O_4N_2$, Smp. 179°, mit N β-naphtolat. Die Natrium-α-naphtolat-Umsetzung gab eine a Masse. — Die Arbeiten sind in Gemeinschaft mit Trozki, Peschudow, v. Berent und Stein ausgeführt.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LXV. Umset der Di-α-monobromisovaleryläthylendiaryldiamine [1]. — Vf. fa bei den Isovalerylderivaten, [(CH$_3$–CH–CH$_3$X)(Z–O–CH–CO–N– je 2 Methyle zu den einzuführenden Arylresten Z in den kr Positionen $1:(5)_2$ und zu den beiden X in den Positionen $1:(6)_2$ Diese räumlichen Faktoren drücken die Umsetzungsprozz. im Ve zu denen der Normalbutyrylderivate ganz erheblich herab. Die verzweigung wirkt hier also stärker als bei den Isobutyrylde welche letztere auch schwieriger reagierten als die ihnen entsp den Propionylderivate. Die neben den abgespaltenen Phen Naphtolmengen als Ausweichprodd. auftretenden Didimethylacryl ließen sich stets leicht isolieren, während die Diphenoxy- bzw. β-Dinaphtoxyderivate sich kaum nachweisen ließen. Von den Z wurde *Phenyl* am meisten, *α-Naphtyl* am wenigsten abgespalten, w *β-Naphtyl*, wie stets, zwischen beiden stand. *Didimethacrylsäure* *diphenyldiamin*, $C_{24}H_{28}N_2O_2$, aus Di-α-monobromisovaleryl diphenyldiamin vom Smp. 147° mit Na-Phenolat, Na-α- bzw. β-Na silberglänzende Nadeln, sll. in Chlf., ll. in Aceton, schwerl. in sehr schwerl. in Ä., Smp. 177°. *Didimethacrylsäureäthylendi-* *diamin*, $C_{26}H_{32}N_2O_2$, aus dem Di-α-monobromisovaleryläthylendi- diamin, glänzende Nadeln, Smp. 178°. Daneben scheinen n naphtoxyisovaleryläthylendi-o-tolyldiamine zu entstehen. *Did* *acrylsäureäthylendi-p-tolyldiamin*, $C_{26}H_{32}N_2O_2$, aus dem Di-α-mo isovaleryläthylendi-p-tolyldiamin, glänzende Nadeln aus verd. A 172°. *Didimethylacrylsäureäthylendi-α-naphtyldiamin*, $C_{32}H_{32}N_2$ dem Di-α-monobromisovaleryläthylendi-α-naphtyldiamin vom Sm kleine, farblose Prismen, ll. in Chlf., l. in Ä., Bzl. in der Wärm 206 bis 208°. *Didimethylacrylsäureäthylendi-β-naphtyldiamin*, $C_{32}H$ aus dem Di-α-monobromisovaleryläthylendi-β-naphtyldiamin glänzende Nadeln, sll. in Chlf., l. in A., Ä., Bzl. in der Wärme, Sm

W. M. Bruce. Über die Sauerstoffäther des Harnstoffs [2]. von Dains [3]) und Mc. Kee [4]) begonnenen Untersuchungen ü *Sauerstoffäther des Harnstoffs* wurden von anderen Gesichtspunk fortgesetzt und zunächst die chemische Natur der Acylisoha

---

[1]) Ber. 37, 4653—4666. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 419—436, 4 — [3]) Daselbst 21, 136; JB. f. 1899, S. 1578—1582. — [4]) Amer. Chem 209 (1901).

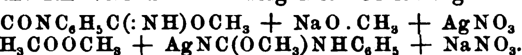
h die Wirkung von Säurechloriden auf monosubstituierte erden 2 Reihen von Verbb., die *s-Acylisoharnstoffäther*, **R′) : NR″ (I), und die *as-Äther***, RCO.NR″C(OR′):NH (II), **e werden in wäss. Lsg. bei** niederen Temperaturen bereits **Acylharnstoffe unter Entw.** von Alkylchloriden R′Cl um**f. konnte zeigen, daß der**selben stets eine Bildung von **n vorhergeht, welche isoliert** und als sehr unbeständig **len. In einigen Fällen verlore**n die Salze spontan Methyl**orid. Der basische Charakter** der Acylisoharnstoffe wurde **ahlreicher Chlorplatinate be**stätigt. Die Äther (I) haben **auch saure Eigenschaften.** Ihr amphoterer Charakter **durch Darst. von Ag- und** Na-Salzen endgültig bewiesen. **besitzen keine sauren Eigen**schaften; es ließ sich leicht **ß sie in alkalischer Lsg. zu** Säuren und freien Isoharn**wurden; von den letzteren k**onnte wieder gezeigt werden, **uren wie mit Basen Salze bil**deten. Acylisoharnstoffe der **önnen auch nach von verschiedenen** Forschern geprüfter **on) aus der Einw. von NH_3** oder Aminen auf Acylimido**nsäureester erhalten werden.** Die oben gemachten Beob**ßen es möglich erscheinen, da**ß auch die Verseifung der **toffe unter Bedingungen err**eicht werden konnte, die die ***reien Isoharnstoffäther* erlau**ben und so Dixons Methode **elben verwendbar machen w**ürden. Dies wäre wünschens**ktisch die Natur der Alko**holradikale R′ verändern zu **ei den bisherigen Methoden** nur beschränkt, bei Dixons **Darst. von Acylderivaten d**agegen nahezu unbeschränkt **Jedoch alle Versuche, die** s-Acylisoharnstoffe ohne voll**der Isoharnstoffradikale zu** verseifen, waren erfolglos. **nt ist die vom Vf. gemacht**e Beobachtung, daß die Iso**ymmetrischen Reihe (II) sich** spontan, aber nur langsam **en s-Isomeren (I) umlagern.** Diese Umwandlung ist voll**og der schon verschiedentl**ich beobachteten Wanderung **en von O- oder N-Atomen** zu den stärker basischen **Amingruppen. Vf. betrachte**t ferner die Isoharnstoffe in **Dains und Mc. Kee als** *Amidine.* Methylisoharnstoff **er Konstitution nach als e**in Amidoformimidoäther oder **midin bezeichnen. Aus der** Untersuchung der Sauerstoff***ylharnstoffe* ergab sich, daß** diese sowohl mit Säuren wie **Salze bildeten — eine Eig**enschaft, die für Amidine **h ist. Die Metalle sind in** den Salzen an N gebunden. **Arbeit wurde durch Leitfä**higkeitsmessungen festgestellt, **basischen Eigenschaften der** Harnstoffe bei der Umwand**auerstoffäther anwachsen.**

	K		K
....	$38{,}00 . 10^{-5}$	Äthylphenylisoharnstoff	$0{,}05 . 10^{-5}$
ff ...	$10{,}40 . 10^{-5}$	Methylphenylisoharnstoff	$0{,}02 . 10^{-5}$
off ...	$6{,}40 . 10^{-5}$	Anilin	$0{,}05 . 10^{-8}$
....	$1{,}80 . 10^{-5}$	Harnstoff	$0{,}15 . 10^{-13}$

Die Affinitätskonstanten von 4 typischen Isoharnstoffäthern bestimmt und sind in vorstehender Tabelle mit den Konsta Harnstoffs und einiger anderen Basen zum Vergleich zusamme Experimenteller Teil. I. Acylisoharnstoffe. *m-Nitrobenzoylsulfo* m-$NO_2C_6H_4CONCS$, aus trockenem Pb-Sulfocyanat und m-Nitr chlorid, Smp. 94°. In Bzl. gelöst und mit einem geringen Ü von wasserfreiem Methylalkohol versetzt, kristallisieren daraus Kristalle von *Methyl-m-nitrobenzoylthiocarbonat*, m-NO_2C_6 (SH)OCH_3, Smp. 120°. Durch Einw. von KOH in methylal wurde daraus das K-Salz in dünnen, schmalen Schuppen erh in W., zers. sich bei Erhitzung auf 260°. Dieses Salz, in met Lsg. suspendiert, mit der berechneten Menge Äthyljodid verse nadelförmige Kristalle von *Methyläthyl-m-nitrobenzoylimidothio* m-$NO_2C_6H_4CONC(SC_2H_5)OCH_3$, Smp. 78°. Hieraus wurde Methode von Wheeler und Johnson[1]) durch Einw. von A dunkel gefärbtes Öl erhalten, welches in einer Kältemischung Mit P.Ä. gewaschen und in Chlf. gelöst, wurde daraus du *symm. o-Methyl-m-nitrobenzoylphenylisoharnstoff*, m-NO_2C_6H (OCH_3)NHC_6H_5, in Nadeln gefällt. Smp. 124°. Dieselbe Ver nach Stieglitz und Mc. Kee durch Behandlung einer Misch 1 g Methylphenylisoharnstoff in alkoholfreiem Ä. und 0,4 g 0,5 ccm W. bei 0° mit 1,2 g m-Nitrobenzoylchlorid in etwas a Ä. erhalten, nach Umkristallisieren aus Chlf. in farblosen Nadeln trockenes HCl-Gas bei 90 bis 130° oder durch warme konz. H dieser Körper zers. unter Bildung von Methylchlorid und *symm. benzoylphenylharnstoff*, m-$NO_2C_6H_4CONCONHC_6H_5$, sehr klei lose Nadeln, l. in heißem W., etwas l. in Ä., Smp. 224°. — *o-Methylbenzoylphenylisoharnstoff*, $C_6H_5CONC(OCH_3).NHC_6H$ sowohl nach Wheeler und Johnson wie nach Mc. Kee da Smp. 50°. In Lsg. von P.Ä. wurde daraus mit HCl ein Nie erhalten, der aus *s-Benzoylphenylharnstoff* bestand, Smp. 205° *Salz des s-Methylbenzoylphenylisoharnstoffs*, $C_6H_5C(OAg):N.$:NC_6H_5, gab bei Behandlung mit Methylchlorid das Ausga Methylbenzoylphenylisoharnstoff, zurück. — *o-Methylbenzoyliso hydrochlorid*, $C_6H_5CONHC(OCH_3)NH.HCl$, wurde erhalten du leiten von trockenem HCl-Gas in eine Lsg. von Methylbenzoy stoff in absoluten Ä. Bei 50° entwickelt das Salz Methylch *Na-Salz des o-Methylbenzoylisoharnstoffs*, $C_6H_5C(ONa):N.$:NH. — Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Methylphenyliso entstand ein fester Körper und ein Öl. Das Öl zeigte, der Wi ausgesetzt, keine Neigung zu erstarren; durch Überführung Chloroplatinat konnte seine Zus. ermittelt werden, es erwies *symm. o-Methylacetylphenylisoharnstoff*, $CH_3CONHC(:NC_6H$ Der feste Körper wurde aus kochendem P.Ä. umkristallisier rhombische Prismen von *asymm. o-Methylacetylphenylisoharnstoff*, (C_6H_5)NC(:NH)OCH_3, sll. in Chlf., Bzl., Aceton, A., l. in weniger l. in P.Ä., Smp. 102°. Durch Behandeln mit trocken Gas bildete sich bei gewöhnlicher Temperatur Methylchlorid,

[1]) Amer. Chem. J. 24, 216 (1900).

örper blieb zurück, der aus heißem W. in feinen Nadeln e: *asymm. Acetylphenylharnstoff*, $CH_3CONC_6H_5CONH_2$, urde das HCl-Gas in eine äth. Lsg. des bei 102° schm. itet, so wurde *asymm. o-Methylacetylphenylisoharnstoff-* $H_3CON(C_6H_5)C(:NH)OCH_3 . HCl$, als weißer Nieder-. Ein nicht ganz reines Präparat des festen as-Acyliso- e sich nach $1^1/_2$jähriger Aufbewahrung in ein Öl um- in einer Kältemischung nicht erstarrte. Es hatte sich en isomeren *symm. o-Methylacetylphenylisoharnstoff* um- vollkommen reiner Substanz dauert die Umwandlung mehreren Monaten war der Smp. nur um 7 bis 10° urch Einw. von Na-Methylat und $AgNO_3$ auf die asymm. s *Ag-Salz des o-Methylphenylisoharnstoffs* gebildet, indem rb. im Gegensatz zu den symm. Verbb. durch das Na- ft wurde; es entsteht daher kein Salz des Acetylisoharn- die Rk. verläuft nach folgender Gleichung:



$CONC_6H_5C(:NH)OCH_3 + NaO.CH_3 + AgNO_3$
$H_3COOCH_3 + AgNC(OCH_3)NHC_6H_5 + NaNO_3$.

alz wurde auch direkt vom o-Methylphenylisoharnstoff edene Weise dargestellt. — Ferner wurden die *Ag-Salze ylisoharnstoffs* und des *s-Methylacetylphenylisoharnstoffs* s einer Mischung von Methylisoharnstoffhydrochlorid in nter Zusatz von KOH und Essigsäureanhydrid wurde chschütteln *o-Methylacetylisoharnstoff*, $CH_3CONC(OCH_3)$; Smp. 58,5° nach Umkristallisieren aus warmem P. Ä. gelöst in absolutem Methylalkohol, und mit einer konz. Na-Methylat vermischt, gab auf Zusatz von $AgNO_3$ gelatinösen Niederschlag des *Ag-Salzes vom o-Methyl- ff*, $CH_3C(OAg):NC(OCH_3):NH$. — Analog dem obigen *o-Methyl-m-nitrobenzoylisoharnstoff*, $m\text{-}NO_2C_6H_4CONC$ ach Auflösung in Bzl. oder Chlf. und Fällen mit P. Ä. in vom Smp. 115° erhalten. — II. Kondensationen von Iso- i der Behandlung von Methylphenylisobiuret mit Phenyl- and in der Kälte nach einigem Stehen ein fester Körper, ufig ausgewaschen, konstant bei 153° schmolz: *symm. yldiureïdoisoharnstoff*, $C_6H_5NHCONHC(OCH_3):NCO$ s einer Lsg. desselben in absolutem Ä. fiel durch Ein- kenem HCl-Gas ein Salz aus, das bei 122° schm. unter hylchlorid. Nach einer Cl-Bestimmung entspricht das *uichlorid*, $(C_{16}H_{16}O_3N_4)_2 . 3HCl$. Bei Behandlung in e mit trockenem HCl-Gas bei 60° bildete sich dagegen örper: *Carbonyldiphenyldiureïd*, $(C_6H_5NHCONH)_2CO$, - Eine äth. Lsg. von Methylisoharnstoffhydrochlorid KOH und Äthylchlorformiat unter Bildung eines farb- nen Öles, das in einer Kältemischung vollkommen er- *thylcarbäthoxyisoharnstoff*, $C_2H_5OCONC(OCH_3)NH_2$, Lsg. desselben in absolutem Ä., mit trockenem HCl-Gas rte einen Niederschlag, der aus *o-Methylcarbäthoxyiso- hlorid* bestand und sich allmählich nach der Gleichung:

$OCH_3)NH_2 . HCl \longrightarrow CH_3Cl + C_2H_5OCONHCONH_2$

zers. unter Bildung des Allophansäureäthylesters, der den
Smp. 191° zeigte. — *o-Methylthiophenylureïdoisoharnstoff*, (C_6H_5
$C(OCH_3)NH_2$, aus Methylisoharnstoff und Phenylsenföl; diam
Tafeln, unl. in W. und Ä., ll. in Chlf., Smp. 131°. Unbe
Körper, der noch bequemer erhalten werden kann durch Erwär
Isoharnstoffhydrochlorid mit Phenylsenföl und KOH in Ggw. v
W. — *o-Methylisobiuret*, $H_2NCON:C(OCH_3)NH_2$, aus Methylisoh
hydrochlorid und K-Isocyanat in wäss. Lsg. Nach Eindamp
selben, Ausziehen des Rückstandes mit heißem Bzl. und Ver
desselben schmolz der erhaltene Körper bei 110°, aus heißem B
mals umkristallisiert bei 118°. Mit trockenem HCl-Gas b
lieferte er ein bei 190° schm. Prod.: Biuret. Mit $CuSO_4$ un
wurde dessen Rk. erhalten. — Methylisoharnstoff löst sich
aldehyd ohne Wärmeentw. schnell auf; nach zweitägigem Ste
die Masse fest. Nach dem Ausziehen mit absolutem Ä. und Einl
trockenem HCl-Gas scheidet sich nach einiger Zeit eine gering
einer kristallinischen Substanz ab. Smp. 235°. Tribenzotetraur
bei 240°. Die in Ä. unl. Hauptmasse ist auch unl. in Aceton u
aber l. in Methylalkohol: *Benzylidendimethyldiisoharnstoff*, Sm
Reaktionsgleichung: $2H_2NC(OCH_3):NH + C_6H_5CHO \longrightarrow$
$:[NHC(OCH_3):NH]_2 + H_2O$. — *Benzylidendiäthyldiiso*
$C_6H_5CH:[NHC(OC_2H_5):NH]_2$, aus Äthylisoharnstoff in abso
und Benzaldehyd, scheidet sich innerhalb 2 Wochen als weiße
masse ab, unl. in W., Ä., Alkali, swl. in Bzl., l. in Chlf., Aceton u
Säuren. Smp. 154°. Bei längerer Einw. des Benzaldehyds (
mehrerer Monate) werden offenbar auch höhere Kondensatio
erhalten, wie aus der Überführung derselben in Hydrochlor
vorgeht. — Durch Kondensation der Isoharnstoffäther mit
säureestern werden leicht die *Sauerstoffäther der p-Oxypyrim*
halten. Aus einer Mischung von Methylisoharnstoff und Acetes
ester entstand ein hellgelbes Öl, welches nach 1 bis 2tägigen
oder beim Erwärmen auf 50° vollständig erstarrte. Aus ko
A. kristallisiert es in federförmigen Nadeln und schm. b
μ-Methoxy-α-methyl-γ-oxypyrimidin, $N:C(OCH_3)N:C(CH_3)C$
in der Kälte unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsm
in kochendem Benzol oder A. und in verd. Säuren oder Alkali
konz. alkoh. Lsgg. dieses Körpers und H_2PtCl_6 wird durch Ä
abgeschieden, aus dem bald gelbe, stengelförmige Nadeln
$(C_6H_8O_2N_2)_2 . H_2PtCl_6$ auskristallisieren. Aus einer Lsg. des
imidins in trockenem Bzl. fällt durch Einleiten von HCl-Gas ei
aus, der bei 90 bis 100° Methylchlorid entwickelt, und dess
Rückstand sich darauf bei 270° zers., wodurch er sich als Met
erweist. Aus methylalkoh. Lsgg. wurde das Ag-Salz dieses
imidins erhalten als ein dicker, gelatinöser Niederschlag, der si
mit der Pumpe nicht auswaschen ließ. — In analoger Weise
das *μ-Äthyloxy-α-methyl-γ-oxypyrimidin*, $N:C(OC_2H_5)N$
$CH:COH$, aus Äthylisoharnstoff darstellen, feine, glänzende
Smp. 206°. Der Körper wurde, wie oben, in derselben Weis

t übergeführt und mit HCl behandelt. — *μ-Methoxy-hyl-γ-oxypyrimidin*, $N:C(OCH_3)N:C(CH_3)C(C_2H_5)COH$, harnstoff und Äthylacetessigester, vierseitige Nadeln, ll. in Alkali, Smp. 210°. — *o-Methyloxalylisoharnstoff (m-Methyl-)*, $NH.C(OCH_3):NCO.CO$, aus Methylisoharnstoff und r; dreiseitige Prismen, unl. in den gewöhnlichen organischen ln, aber ll. in W., Alkali und kochendem A., Smp. 137,5°. s Chloroplatinat wurde die Substanz mit HCl in einen eführt, der sich beim Erhitzen auf 190° zers. und daher lylharnstoff war. — III. Im letzten Teil der Arbeit werden ben über die Bestimmung der Affinitätskonstanten von soharnstoffen gemacht, deren Resultate in der oben mit-elle enthalten sind. *Si.*

d Doht. Studien über Monojodphenylharnstoffe[1]). — einer sd. Lsg. von Monophenylharnstoff, KJO_3 und JK in ftigem Schütteln HCl (1,19), so erhält man *p-Jodphenyl-* H_7ON_2J, zarte, weiße Kristalle (aus W.), die unscharf bei schm. Zu demselben Harnstoff gelangt man, wenn man in Eisessiglsg. mit CNOK behandelt. Da der Jodphenyl-lge seines ungenauen Smp. sich nach den beiden Verfahren zieren ließ, so versuchte Vf., durch Einw. von Essigsäure-einer Acetylverb. zu gelangen, erhielt aber bei diesem Ver-*cetanilid*, dessen kristallographische Eigenschaften Vf. aus-reibt. Neben Jodacetanilid bilden sich bei der genannten noch CO_2 und CH_3CONH_2. Einw. von CNOK auf in tes o-Jodanilin führt zu *o-Jodphenylharnstoff*, $C_7H_7ON_2J$ s 198°). In analoger Weise gewinnt man aus m-Jod-*Jodphenylharnstoff*, rechteckige bis quadratische, bei 174° Durch Behandlung der in Pyridin gelösten Harnstoffe l entstehen Monoacetylprodd. *Acetyl-p-jodphenylharnstoff*, lange, säulen- bis dicktafelförmige, bei 248° schm. Kristalle. *enylharnstoff*, lange, bei 182° schm. Prismen. *Acetyl-m-stoff*, Prismen, Smp. 201°. Beim Erhitzen der 3 Jod-ffe mit Anilin entsteht unter Bildung von Jodanilin und lharnstoff. *Tr.*

ndorff. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid uierte Harnstoffe[2]). — Ebenso wie bei der Einw. von PCl_5 lierte Säureamide Imidchloride entstehen, erhält man aus tituierten Harnstoffen mit PCl_5 Chloramidine, welche eine nsfähigkeit besitzen, sich leicht in alkylierte Guanidine, Isothioharnstoffe usw. überführen lassen, mit Natrium-ter in Rk. treten und beim Erwärmen mit A. oder W. weniger Tropfen Alkali die dreifach substituierten Harn-regenerieren. *Triphenylharnstoff*, aus Diphenylharnstoff-nilin, Smp. 136°. *Triphenylchloramidin*, $C_{19}H_{15}N_2Cl$, aus nstoff mit PCl_5, schwach gelblich gefärbtes Öl, $Sdp._{24}$ 240

Akad. Ber. **113**, IIb, 625—647. — [2]) Ber. **37**, 963—966.

bis 250°, oder kristallinische Masse, Smp. 90 bis 92°. *Tetrap guanidin*, $C_{25}H_{21}N_3$, aus dem Chloramidin mit Anilin, Smp. 1 140°. *Pt-Doppelsalz*, Smp. 240 bis 242°. *Pentaphenylguanidin*, C_{31} Smp. 177 bis 179°. *Äthylisotriphenylharnstoff*, $C_{21}H_{20}N_2O$, au Chloramidin mit Na in absolut alkoh. Lsg., hellgelb gefärbtes Öl, 210 bis 220°, und kristallinische Masse, Smp. 48 bis 50°. *Pt-I salz*, Smp. 81 bis 83°. *Isothiotetraphenylharnstoff*, $C_{25}H_{20}N_2S$, au Chloramidin mit Na und Thiophenol in absolut alkoh. Lsg., Sm bis 188°. *Pt-Doppelsalz*, Smp. 135 bis 138°. *Diphenyltolylha* $C_{20}H_{18}N_2O$, aus Diphenylharnstoffchlorid und p-Toluidin. *Dip tolylchloramidin*, $C_{20}H_{17}N_2Cl$, schneeweiße, kristallinische Masse, 105 bis 107°, Sdp.$_{30}$ 240 bis 250°, gibt mit Anilin ein öliges Pro p-Toluidin eine kristallisierte Base.

Br. Pawlewski. Kondensation der Oxime mit Senfölen [1]. - Oxime reagieren in verd. Lsgg. in Bzl. oder Toluol bei gewöhn Temperatur mit Senfölen unter Bildung fester Körper, welche di von Sulfoharnstoffen besitzen. So erhielt Vf. durch Einw. von P senföl auf α- bzw. β-Benzaldoxim einen *s-Diphenylsulfoharnstoff (s carbanilid)*, C_6H_5–NH–CS–NH–C_6H_5, Blättchen. *Verb.* o-CH_3- –NH–CS–NH–C_6H_5, aus o-Tolylsenföl und α- bzw. β-Benzal kurze, feine, schimmernde Nädelchen aus A., Smp. 166 bis 16 nicht identisch mit dem Phenyl-o-tolylsulfoharnstoff von G. Sta vom Smp. 139°. Verb. p-CH_3–C_6H_4–NH–CS–NH–C_6H_5, aus p- senföl und Benzaldoxim, rein weiße, derbe Nadeln aus A., Smp. 1 178°, ist nicht identisch mit dem von G. Staats (l. c.), W. Gebh und W. Marckwald [4]) beschriebenen p-Tolylphenylsulfoharnsto Smp. 136 bis 137° bzw. 141 bis 142°. *Verb.* $C_{10}H_{17}$–NH–C –C_6H_5, aus Phenylsenföl und Campheroxim, derbe Nadeln aus A. 150 bis 152°, ist nicht identisch mit dem von H. Goldschmid L. Schulhof [5]) beschriebenen Phenylcamphylsulfoharnstoff.

Augustus E. Dixon. Caproylthiocarbimid [6]). — Caproylc in Benzollsg. mit Rhodanammonium behandelt, gibt *Caproylthiocar* C_5H_{11}.CO.NCS, farbloses Öl von unangenehmem, in der Hi Tränen reizendem Geruch, an der Luft langsam sich zers., Sdp.$_{2}$ D.$^{18}_{15}$ 1,0165; Ausbeute 72 Proz.; verhält sich teils wie ein Rho teils wie ein Thiocarbimid. In Benzollsg. mit Aminen zusa gebracht, bildet es Thioharnstoffe: *a-b-Caproylphenylthiocarbamid*, .CO.NH.CS.NH.C_6H_5, Smp. 77 bis 78°, ziemlich l. in A. o P.Ä., ll. in CS_2, Bzl., Ä., Chlf., w. A.; wird durch Ag- oder Pt leicht entschwefelt, zers. sich mit KOH in Capronsäure und P thioharnstoff. — *a-b-Caproyl-o-tolylthiocarbamid*, C_5H_{11}.CO.N .NH.C_6H_4.CH_3, Smp. 97 bis 98°, und die entsprechende p-Toly Smp. 91°, verhalten sich analog. Beim Entschwefeln mit $AgNO_3$ sie *a-b-Caproyltolylcarbamid*, C_5H_{11}.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.CH unl. in sd. W., ll. in w. A., etwas schwerer in kaltem A.; Sm

---

[1]) Ber. **37**, 158—160. — [2]) Ber. **13**, 137; JB. f. 1880, S. 538. — **17**, 3035; JB. f. 1884, S. 665 ff. — [4]) Ber. **25**, 3099; JB. f. 1892, S. 9 [5]) Ber. **19**, 712; JB. f. 1886, S. 865 ff. — [6]) Chem. Soc. J. **85**, 80 Chem. News **89**, 273.

99 bis 100°, der p-Verb. bei 131 bis 132°. — *Caproyl-hioharnstoff*, $C_5H_{11}.CO.N:C(SH).N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$, 78°, unl. in W., ll. in w. A., Ä., CS_2, Bzl., Chlf.; mischbar P. Ä., schwerer l. in kaltem P. Ä.; läßt sich nur unvoll-chwefeln und durch KOH nur schwer zers. *A.*

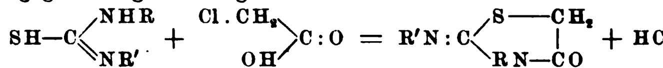
ter u. H. Rivier. Über persubstituierte Dithiobiurete [1]). [2]) hat gezeigt, daß sekundäre Thiocarbaminchloride mit oharnstoffen Chlorhydrate von persubstituierten Pseudodi-geben. Unter Mitwirkung von Al. Maret haben die Vff. aß die durch ein Alkali oder Anilin in Freiheit gesetzten rbb. in der Wärme ohne Ausnahme in die isomeren nor-biurete übergehen: $C_6H_5.(C_2H_5)NC(:NC_6H_5).S.CS.N$ $C_6H_5(C_2H_5)N.CS.N.C_6H_5.CS.N(CH_3)_2$. Sind die sekun-este in den beiden zur Darst. der Pseudokörper verwandten hieden, so entstehen durch Vertauschen dieser Aminreste e Verbb. Aus diesen Isomeren entstehen jedoch bei der ren Umlagerung stets identische Verbb., nicht, wie früher an-urde, verschiedene Prodd. Die normalen Dithiobiurete gehen len Bedingungen in ihre Isomeren zurück: Alle persub-ormalen Dithiobiurete, die an dem mittleren Stickstoffatom en (*mesoaromatische* genannt), lagern sich beim Einleiten re Lsg. in Chlf. glatt und fast momentan in die Chlorhydrate Pseudodithiobiurete um. Ist dagegen das mittlere Stick-aliphatischer Bindung *(mesoaliphatische Dithiobiurete)*, so nlagerung nicht oder nur zum geringsten Teil statt, dafür greifende Zers.: $C_6H_5.(C_2H_5)N.CS.NC_2H_5.CS.N(CH_3)_2$ $SC:N(CH_3)_2Cl + SC:N.C_2H_5 + ClH.NH(C_2H_5)C_6H_5$. alle können die unsymmetrischen Verbb. (die durch Um-zwei verschiedenen Pseudodithiobiureten entstehen können) ckwärts in die beiden ψ-Körper umgewandelt werden. Dies , wenn die beiden sekundären Aminokomplexe wenig von-chieden sind. Ist der Unterschied beträchtlich, so entsteht der beiden möglichen Isomeren. Die Ursache der Um-wohl in dem Bestreben nach gleichartiger Verteilung der olekül zu suchen. Vielleicht ist das wirkende Agens auch Natur. — Das aus Äthylphenylthiocarbaminchlorid und d zu erwartende quaternäre Pseudodithiobiuret lagert sich dern zers. sich in Schwefelkohlenstoff und Äthyltriphenyl-w. ein Gemisch von Äthylanilin und Carbodiphenylimid). sind die Dithiobiurete nur durch die charakteristischen kennzeichnet, entsprechend den allgemeinen Formeln: $.SC(:N.R'').NR'''.R^{IV}$; $n:RR_1N.CS.NR''.CS.NR'''.R^{IV}$. mengehörenden, durch α und β unterschiedenen isomeren ten ist dasjenige mit α bezeichnet, in welchem der niedere minrest am Thiocarbonyl sitzt. — *Dithiobiurete.* I. Meso-a) Symmetrische. $C_6H_5.CH_3.C_6H_5.C_6H_5.CH_3$, ψ: Smp. e); n: Smp. 203°. — $C_6H_5.C_2H_5.C_6H_5.C_6H_5.C_2H_5$, ψ: n: Smp. 158,5°. — $C_6H_5.C_3H_7.C_6H_5.C_6H_5.C_3H_7$, ψ:

7, 4317—4326. — [2]) Ber. 26, 1681; JB. f. 1893, S. 1118.

Smp. 85,5 bis 86°; *n*: Smp. 158 bis 158,5°. — $C_6H_5 . C_2H_5$. (
. $C_6H_5 . C_2H_5$, *ψ*: Smp. 113,5 bis 114°; *n*: Smp. 158 bis 158,5°. —
. $C_2H_5 . C_{10}H_7$ *β* . $C_6H_5 . C_2H_5$, *ψ*: Smp. 127,5 bis 128°; *n*: Smp.
130,5°. — b) Unsymmetrische. $C_6H_5 . CH_3 . C_6H_5 . C_6H_5 . C_2H_5$
Smp. 118 bis 119°; *ψ*, *β*: Smp. 136 bis 136,5°; *n*: Smp. 158,5 bis 1
$C_6H_5 . CH_3 . C_6H_5 . C_6H_5 . C_3H_7$, *ψ*, *α*: Smp. 122,5 bis 123°; *ψ*, *β*
119 bis 120°; *n*: Smp. 125,5 bis 126°. — $C_6H_5 . C_2H_5 . C_6H_5$
. C_3H_7, *ψ*, *α*: Smp. 89,5 bis 90°; *ψ*, *β*: Smp. 76 bis 76,4°; *n*: Smp.
— $(CH_3)_2 . C_6H_5 . C_6H_5 . C_2H_5$, *ψ*, *α*: Smp. 91,6 bis 92°; *ψ*, *β*: Sm
n: 98,8°. — $(CH_3)_2 . C_6H_5 . (C_3H_7)_2$, *ψ*, *α*: Smp. 64,6 bis 65; *ψ*, *β*
48,6 bis 48,8°; *n*: Smp. 80,5 bis 81°. — II. Mesoaliphatische. a
metrische. $C_6H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_6H_5 . C_2H_5$, *ψ*: Smp. 82,6°; *n*
158,8°. — $C_6H_5 . C_2H_5 . C_3H_5 . C_6H_5 . C_2H_5$, *ψ*: Smp. 58,5°; *n*
143,4 bis 143,6°. — $(CH_3)_5$, *ψ*: noch nicht näher untersucht. —
. $CH_3 . (CH_2 . C_6H_5) . C_6H_5 . CH_3$, *ψ* geht leicht in *n* über; *n*: Smp
bis 125°. — $C_6H_5 . C_2H_5 . (CH_2 . C_6H_5) . C_6H_5 . C_2H_5$, *ψ*: wie das
gehende; *n*: Smp. 129,5 bis 130°. — b) Unsymmetrische. (CH_3)
. $C_6H_5 . C_2H_5$, *ψ*, *α*: Smp. 66,5 bis 67°; *ψ*, *β*: Smp. 42,8 bis 43°; *n*
113,5 bis 114°. — *Quaternäres Dithiobiuret.* *β, ψ-Äthyltripheny*
biuret, $SC[N(C_6H_5) . (C_2H_5)] . S . C(:N . C_6H_5) . NH . C_6H_5$, Smp. 9
Methylphenyl-α-naphtylthioharnstoff, $(C_6H_5)(CH_3)N . CS . NH$.
Smp. 135,5 bis 136°. — *Methylphenyl-β-naphtylthioharnstoff*, Smp
bis 125°. — *Äthylphenyl-α-naphtylthioharnstoff*, $(C_6H_5)(C_2H_5)$
. $NH . C_{10}H_7$, Smp. 129 bis 129,5°. — *Äthylphenyl-β-naphtylthioha*
Smp. 128,5 bis 129°.

Emm. Pozzi-Escot. Untersuchung und Synthese einige metrischer cyklischer Thioureïde [1]). — Aromatische Amine re mit CS_2 in sd. alkoh. Lsg. bei Ggw. von KOH nach der Glei $2 RNH_2 + CS_2 = CS(N . HR)_2 + H_2S$. Nach dieser quantitat laufenden Rk. wurden folgende symmetrische Thioureïde darg *Diphenylthioureïd*, weiße Kristalle, Smp. 151 bis 152°. *Di-p-to ureïd*, weiße Körnchen, Smp. 178 bis 179°. *Di-m-tolylthioureïd* Smp. 120 bis 121°. *Di-o-tolylthioureïd*, weiße Nadeln, Smp. 1 154°. *Dinaphtyl-β-thioureïd*, Smp. 192 bis 193°. Alle Ureïde si kristallisiert, ihr Smp. liegt höher als der der entsprechenden Der Harngeruch ist nur den niederen Gliedern eigentümlich; alle r dagegen in der Wärme nach Anis. Sie sd. unzers., sind unl. in V CCl_4, wl. in kaltem A., l. in heißem Nitrobenzol und H_2SO_4. Die Glieder sind ll. in sd. Xylol.

Emm. Pozzi-Escot. Synthese und Untersuchung de stituierten cyklischen Thiohydantoine [2]). — Cyklische, symmetrisc stituierte Thioharnstoffe reagieren mit Cl- oder Br-Essigsäure fast titativ unter Bildung von a-b-Äthylthioureïden, festen, gut kr sierten Körpern, die mit alkoholischem Kali glatt in die entsprec Harnstoffderivate und Thioglycolsäure zerfallen. Vf. formulie Bildungsgleichung, wie folgt:



[1]) Compt. rend. **139**, 450—451. — [2]) Daselbst, S. 1031—1032.

yl-a-b-äthylthioureïd, oktaëdrische Kristalle, Smp. 4°
Smp. des entsprechenden Thioharnstoffs, ll. in sd. A.,
und Chlf., swl. in. W. — *a-b-Di-p-tolyl-a-b-äthylthio-*
fast farblose Lamellen, Smp. 115°. *a-b-Di-β-naphtyl-*
eïd. a-b-Di-α-naphtyl-a-b-äthylthioureïd, kleine, weiße
183°. — *a-b-Diphenyl-a-b-äthylthioureïd*, Smp. 174°.
Fu.

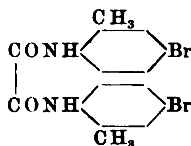
Kämpff. Über Darstellung aromatisch substituierter
Cyanamid[1]). — Vf. studierte die Einw. von aromatischen
yanamid und fand, daß Anilin und seine Homologen in
trate sich leicht mit Cyanamid zu Guanidinen verbinden,
Nitraniline nicht mit Cyanamid in Rk. bringen ließen. Im
erte er die Einw. von Silbercyanamid auf Senföle, ins-
Phenylsenföl. Die Rk. erfolgte aber nicht nach der Glei-
$S + Ag_2N{-}CN = R{-}N{=}C{=}N{-}CN + Ag_2S$, sondern bei
er Körper aufeinander in absolut alkoh. Suspension resul-
per, der die Elemente des A. mehr enthielt. *Phenyl-*
$_9N_3$, aus Cyanamid und salzsaurem Anilin, eisblumen-
lle, schwerl. in Bzl., Chlf., Smp. unscharf zwischen 50
rat, Smp. 221 bis 222°. *Nitrat*, aus Anilinnitrat mit
rbe Prismen, Smp. 128°. *Dibenzoylphenylguanidin,*
durch Benzoylierung des Nitrats, Smp. 187°. *p-Methyl-*
nitrat, $C_8H_{12}N_4O_3$, aus p-Toluidinnitrat und Cyanamid,
kaltem W., sehr schwerl. in Ä., Chlf., Smp. 146 bis 147°.
lguanidin, weiße Masse. o- und p-Nitrophenylguanidin
gelang nicht. *Imidoäther des Phenylcyancarbodiimids,*
s Phenylsenföl mit Cyanamidsilber in absolut alkoh. Lsg.,
aus A., Smp. 126 bis 127°, gab beim Behandeln mit ab-
H_3 ein bei ungefähr 170° unter Zers. schm. Prod. und
mit Anilin *s-Diphenylharnstoff* vom Smp. 236 bis 237°.
Wt.

h Wieland. Bromcyan und Hydroxylamine[2]). — *Di-*
nidin, $HO.N(C_6H_5).C(NH).N(C_6H_5).OH$, aus Phenyl-
und Bromcyan in äth. Lsg., Smp. 135°. Bei der Re-
sich *Diphenylguanidin. Phenylcyanhydroxylamin*, HO
, aus Phenylhydroxylamin und Bromcyan in alkoh. Lsg.
onat, Schuppen, sehr zersetzlich, schm. um 60°. *HCl-*
$)Cl_2$, beständiger. *Ht.*

mill Taussig. Über aromatische Oxamid- und Carb-
. — Vf. hat durch Einw. von HgO Oxamidverbb. in
ate übergeführt. Wird *Oxanilid* mit HgO aus einer Re-
schwachen CO_2-Strome erhitzt, so tritt die Hauptrk. bei
äß der Gleichung: $C_6H_5NH.CO.CO.NH.C_6H_5 + HgO$
$CO + CO_2 + Hg$ ein, und das Destillat enthält das bei
rbanilid, $C_{13}H_{12}ON_2$. In besserer Ausbeute entsteht aus
er bei 250° schm. *o-Ditolylharnstoff*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Durch

, 1681—1684. — [2]) Daselbst, S. 1536—1542. — [3]) Wien. Akad.
6—51.

Bromieren von Oxal-o-toluid in Eisessiglsg. stellte Vf. das *D*
o-oxaltoluid, $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$, dar:



Weiße, glänzende, bei 254 bis 255° schm. Nadeln. Gibt mit
KOH das m-Brom-o-toluidin. Wendet man bei der vorgenannten
mierung einen Überschuß an Oxaltoluid an, so gelangt man zum
brom-o-oxaltoluid, $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$, haarfeine, verfilzte, bei 186°
Nadeln. Aus *Oxalxylid* entsteht mit HgO der bei 260 bis 262°
Dixylylharnstoff (angewandtes Xylidin-1, 3, 4). *m-Ditolylhar*
$C_{15}H_{16}ON_2$ (Smp. 221°), kann sowohl beim Schmelzen von m-To
mit Harnstoff, als auch aus dem bei 131° schm. *m-Tolyloxamid*
HgO gewonnen werden. Das beim Zusammenbringen von o-T
und Oxalsäure in alkoh. Lsg. entstehende *o-Tolidinoxalat*, (C_7
$(COOH)_2$ (flimmernde Blättchen aus W.), läßt sich durch Erhitzen
in das entsprechende Oxamidderivat überführen. *Oxalyl-o-t*
$C_{16}H_{14}O_2N_2$ (Smp. 335°), erhält man hingegen beim Erhitzen von
äther mit Tolidin. *o-Tolidinharnstoff*, $C_{15}H_{14}ON_2$ (weißes, bei 3
358° schm. Pulver), kann beim Erhitzen von Tolidin und Harnsto
120 bis 130° oder aus Oxalyltolidin und HgO bereitet werden.
m-Dinitrooxanilid ließ sich m-Dinitrocarbanilid durch Dest. nic
winnen. Erhitzt man jedoch das aus m-Nitranilin und Oxalsäur
stehende rohe Reaktionsprod. mit HgO, so gelangt man zum *m-D*
carbanilid, $C_{13}H_{10}O_5N_4$ (Smp. 233°).

Arnold Reissert. Die geschwefelten Anilide der Oxalsäur
ihre Umwandlungsprodukte [1]). — Diese Körper sind durch gel
rote Färbungen ausgezeichnet und lassen die farbgebende Wi
erkennen, welche der Ersatz von O durch S hervorbringt. Sie w
durch Einw. von Phosphorpentasulfid auf die Anilide der Oxa
in der Weise hergestellt, daß der Ausgangskörper in einem
siedenden, indifferenten Mittel — meist Xylol — gelöst oder suspe
und daß in das siedende Gemisch der feingepulverte Schwefelph
eingetragen wurde. Die nicht ganz zu vermeidenden, dunkelgef
Nebenprodd. sind in dem verwendeten Lösungsmittel schwerl
lassen sich von den gelösten Reaktionsprodd. wenigstens der H
menge nach leicht trennen. Der Sdp. des Xylols lag hoch genug
die Schwefelung in kurzer Zeit (in höchstens 1 Stunde) zu En
führen. Die dargestellten Verbb. leiten sich größtenteils von der
unbekannten *Thiooxanilsäure* ab. — Die Erwartung, daß die
mit der Atomgruppierung $C_6H_5.NH.\overset{\vee}{C}.CS.N<$ in Derivate de
tins übergehen würden, ging nur bei dem Oxanilsäurethioamid un
Thiooxanilid in Erfüllung, aus dessen Erhitzungsprodd. mit konz.
Isatin, aber nur in geringer Ausbeute, isoliert werden konnte. Da

[1]) Ber. 37, 3708—3733.

oxanilid durch konz. bzw. rauchende H_2SO_4 fast quan-
ioanilid der *Benzthiazolcarbonsäure* bzw. in dessen Sulfo-
$H_5\diagdown_{N}^{HS}\geqslant C.CS.NH.C_6H_5 + H_2SO_4 = C_6H_4<_{N}^{S}\geqslant C$
$+ SO_2 + 2H_2O$. Weniger günstig vollzieht sich die
nzthiazolcarbonsäurethioamids aus dem *Thiooxanilsäure-*
der Thiooxanilsäure, ihrem Amid und Anilid endlich
tion nur in alkalischer Lsg. mit Ferricyankalium vor
canilsäure, $C_6H_5.NH.CS.COOH$. Aus *Thiooxanil-*
$C_6H_5.NH.CS.COOC_2H_5$, durch Verseifung mit kalter
Gelbe Nädelchen, Smp. 101 bis 102°, nach vorherigem
umsalz, hellgelbe, glänzende Blättchen. *Calciumsalz*,
hen. *Anilinsalz*, hellgelbe, lange, haarfeine Nädelchen,
heftigem Aufschäumen. Geht dabei in *Thioformanilid*,
nde, breite, hellgelbe Nadeln, Smp. 138°), und *Diphenyl-*
$H_{12}N_2$ (lange, farblose Nadeln, Smp. 138 bis 139°), über.
mid, $C_6H_5.NH.CO.CS.NH_2$, kurze, strohgelbe Stäb-
°. *Thiooxanilsäurethioamid*, $C_6H_5.NH.CS.CS.NH_2$
asserstoff), hellrote Nädelchen, Smp. 98°. *Thiooxanil-*
$_5.NH.CS.CN$, leuchtend orangegelbe, wollige Nädel-
nach vorherigem Sintern. *Thiooxanilsäureamid*, C_6H_5
NH_2, gelbe, derbe Nadeln, Smp. 169 bis 170°. *Thio-*
$NH.CS.CO.NH.C_6H_5$, lange, glanzlose, gelbe Nadeln,
145°. *Dithiooxanilid*, $C_6H_5.NH.CS.CS.NH.C_6H_5$,
e Kristalle aus A., Smp. 134°. *Thiooxanilidsulfosäure*,
$CO.NH.C_6H_4.SO_3H$, hellgelbe, breite Nadeln oder
iumsalz, hellgelbe Blättchen. — *Benzthiazolcarbonsäure-*
nel siehe oben, goldglänzende, lange, weiche Nadeln,
enzthiazolcarbonsäurethioanilidsulfosäure, $C_6H_4<_{N}^{S}\geqslant C$
$H_4 . SO_3H$, hellgelb. *Natriumsalz*, bronzeglänzende
ryumsalz, unl. in W. *Benzthiazolcarbonsäureanilid*,
$O.NH.C_6H_5$, gelbliche, harte, rhombische Prismen oder
e, schneeweiße Nädelchen, Smp. 160°. *Benzthiazolcar-*
lfosäure, nicht im freien Zustande dargestellt. — *Benz-*
re, $C_6H_4<_{N}^{S}\geqslant C.COOH$, federförmige Nädelchen, Smp.
salz, glänzende, rechtwinklige, kleine Platten. *Baryum-*
Blättchen. Das *salzsaure* Salz verliert beim Trocknen
Äthylester, glänzende, weiße Nadeln, Smp. 70 bis 71°.
nsäureamid, $C_6H_4<_{N}^{S}\geqslant C.CO.NH_2$, farblose, rhom-
Smp. 228 bis 230° (vorher Braunfärbung). *Frw.*

oller. Darstellung substituierter Succinimide in wässe-
— Vf. fand, daß beim Kochen einer wäss. Suspension
Aminen und Bernsteinsäureanhydrid sich glatt substi-
ide bilden. Er erhielt auf solche Weise folgende Verbb.:

1598—1599.

Phenylsuccinimid, $C_{10}H_9NO_2$, sehr schöne Nadeln aus W., Smp *p-Tolylsuccinimid*, $C_{11}H_{11}NO_2$, große Nadeln, Smp. 150°. *β-N succinimid*, $C_{14}H_{11}NO_2$, Smp. 183°.

George Druce Lander und Harry Edwin Laws. chlorjodide [1]). — Trockner, reiner HJ verbindet sich mit *Benzo imidochlorid* zu einem Additionsprod., dessen Konstitution zwa mit Sicherheit aufgeklärt wurde, das aber wahrscheinlich als *anilidochlorjodid*, $C_6H_5.CClJ.NH.C_6H_5$, anzusehen ist. Mikro linischer Niederschlag, wl. in organischen Lösungsmitteln; zers. 106° unter Abgabe von HCl und HJ; regeneriert mit H_2O oder Benzanilid, bildet mit Natriumäthylat *N-Phenylbenziminoäth* $C_6H_5.C(OC_2H_5):N.C_6H_5$, mit Anilin *Diphenylbenzenylamidin* $.C(NHC_6H_5)_2$, Smp. 129°. — Ganz ähnlich verhält sich die ho Verb. *Benzo-p-tolylamidochlorjodid*, $C_6H_5.CClJ.NH.C_7H_7$, zer bei 130°.

George S. Jamieson. Über einige Thiodiacylanilide [2]). untersuchte die Verbb., welche bei der Rk. von Imidchloriden mit Salzen der Thiosäuren und Thioanilide entstehen. Die von T gaeff [3]) durch Umsetzung von Anilidimidchloriden mit xanthogen K dargestellten Verbb. wurden von diesem als Imidoxanthide beze Nach den Untersuchungen mehrerer Forscher auf diesem Gebiete derartige Verbb. beim Erhitzen eine mol. Umlagerung in die Diacylanilidform erleiden. Die aus Benzanilidimidchlorid und xant saurem K entstehende Verb. zeigt nun keine Neigung zu ein Umlagerung, sie kann ohne Veränderung auf ihren Smp. (97°) werden. Beim Erwärmen mit konz. NH_3 lieferte sie eine geringe Phenylthiourethan und hauptsächlich Thiobenzanilid. Daraus Vf., daß die von Tschugaeff erhaltenen Körper keine Imidoxa sondern *Dithiodiacylanilide* sind. Tschugaeff gibt an, daß die xanthide eine rote Farbe besitzen, und erörtert die Möglichke die Gruppe (C–S–S–C=N) chromophore Eigenschaften hat. Vf. dagegen, daß die Thioamide mehr oder weniger gefärbte Sub sind, und es daher einleuchtend ist, daß die Thiodiacylanilid stärker gefärbte Verbb. sind. Aus Benzanilidimidchlorid und K benzoat wurde eine hellrote Verb., *Benzoylthiobenzanilid*, erhalte aus A. umkristallisiert, in Prismen anschoß und bei 108 bis 109° ohne sich dabei zu verändern; wird von kochender HCl zers. u spricht der Zus. $C_{20}H_{15}ONS$. Die Rk. verläuft daher in folgender

$$C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NC_6H_5}{\searrow Cl} + KSCOC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NC_6H_5}{\searrow SCOC_6H_5} \longrightarrow \underset{S}{\underset{\|}{C_6H_5C}}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow N\ldots}{|\;\; CO\ldots}$$

Dasselbe Diacylanilid wurde aus Benzoylchlorid und dem Na-S Thiobenzanilids auf Grund folgender Rk. erhalten:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CNC_6H_5}{|\;SNa} + ClCOC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NC_6H_5}{\searrow SOCC_6H_5} \longrightarrow \underset{S}{\underset{\|}{C_6H_5C}}-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow C\ldots}{\searrow C\ldots}$$

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1695—1697. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 17 — [3]) Ber. **35**, 2470.

Weise wurde aus Benzanilidimidchlorid und K-p-Brom-
as orange gefärbte *p-Brombenzoylthiobenzanilid*, C_6H_5CSN
$_4Br$, dargestellt, das aus A. in dünnen Prismen erhalten
120 bis 121° ohne Zers. und Umwandlung schm. Aus
ilidimidchlorid und K-Thiobenzoat wurde die isomere Verb.,
io-p-brombenzanilid, $BrC_6H_4CSN(C_6H_5)COC_6H_5$, ge-
nur mäßig l. Die daraus umkristallisierten dünnen, roten
. bei 133 bis 134° zu einer roten Fl., die, selbst auf 140°
erhitzt, sich nicht verändert. Aus Benzanilidimidchlorid
Salz des Thiobenz-p-toluids (I), sowie aus Benz-p-toluid-
nd dem Na-Salz des Thiobenzanilids (II) wurde dieselbe
., das *Thiobenzoylphenyltolylbenzenylamidin*, nach folgenden
:

=N C_7H_7 / \SNa → $C_6H_5C{=}NC_7H_7$ – S – $C_6H_5C{=}NC_6H_5$
/Cl / =N C_6H_5

=N C_6H_5 / \SNa → $C_6H_5C{=}NC_6H_5$ – S – $C_6H_5C{=}NC_7H_7$
/Cl / =N C_7H_7

→ $C_6H_5C{\lt}^{NC_6H_5}_{N-C_7H_7}$, N–$CSC_6H_5$

rmel wird deshalb für diesen gelben Körper angenommen,
anz beim Erhitzen beständig ist und nicht leicht von Alkali
rd. Die Benzoylgruppe ist, wie in der Formel angegeben,
beim Kochen mit HCl Thiobenztoluid als Hauptprod. er-
Die Tatsache, daß nach beiden Rkk. die gleiche Verb. sich
ist, daß das Na an S gebunden ist und nicht an den N
e, sonst hätte man 2 verschiedene isomere Thiobenzoyl-
rten müssen. Die hellgelbe Substanz ist ll. in Bzl. und
vl. in A.; sie wurde umkristallisiert aus einer Mischung
Bzl. und schm. bei 198 bis 201° ohne Zers. Aus Benz-
rid und dem Na-Salz des Thiobenztoluids würde dasselbe
ntstehen, während aus Benz-p-toluidimidchlorid und dem
Thiobenzanilids die durch Formel B ausgedrückte Verb.
de:

$C_6H_5CS{-}N{-}C_7H_7$ | $C_6H_5CNC_6H_5$ B. $C_6H_5CSNC_6H_5$ | $C_6H_5C{=}NC_7H_7$

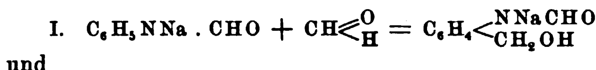
dimidchlorid und dem Na-Salz des Thiobenzanilids wurde
Pulver erhalten, das aus Bzl. in Prismen, aus A., in dem
er l. ist, in kleinen Tafeln auskristallisiert; in heißem
., aber beim Erkalten nicht gut daraus abscheidbar; schm.
04° ohne Zers. und entspricht der Zus. $C_{26}H_{20}N_2S$. *Si.*

ndler. Über die Isomerie von Dibenzanilid [1]). — Hier-
berichtet worden [2]). *Si.*

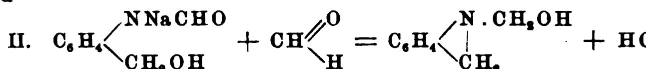
low. Einführung der Gruppen $-CH_2OH$ und $-CH_2-$
näre Amine der Benzolreihe und Darstellung von Ver-

oc. chim. [3] 31, 629—631. — [2]) JB. f. 1903, S. 1207.

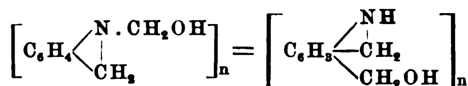
bindungen mit Imidcharakter. (Vorläufige Mitteilung [1]). — *E*
der Gruppen $OH.CH_2$– und CH_2= in Anilin. Beim Eint
Na-Verb. des *Formanilids* in 37%ige Formalinlsg. löst sich d
$C_6H_5NNaCHO$ unter schwachem Erwärmen auf. Die Lsg.
Ä. extrahiert, und die äth. Lsg. hinterließ beim Verjagen d
gelbliches, dickes Öl. Es fand, nach Ansicht des Vf., die Rk.



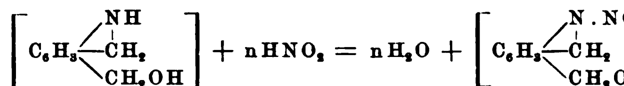
und



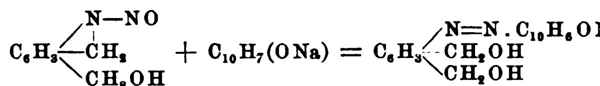
Das Öl läßt sich nicht destillieren. Bei der Einw. von v
HNO_3 oder H_2SO_4 verwandelt sich das Öl in eine orangef
latine, die beim Trocknen ein in W., A., Ä. unl., in Säure
Pulver gibt. Das Öl erleidet hierbei eine intramolekulare Un



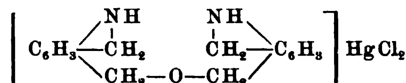
Aus den sauren Lsgg. der Base entsteht durch $NaNO_2$ nac



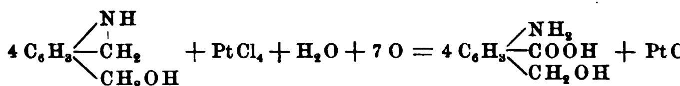
eine Nitrosoverb., welche mit β-Naphtol in alkalischer Lsg. e
Azofarbstoff liefert nach der Rk.



Die saure Lsg. des Imids gibt mit $FeCl_3$ einen braunen Nie
mit $HgCl_2$ eine Verb.



$PtCl_4$ gibt zuerst einen gelben Niederschlag, der beim
schmutziggrün wird. Es findet dabei folgende Rk. statt:



Beim Erwärmen verliert der Niederschlag CO_2, so daß
das Salz



zustande kommt. $AuCl_3$ gibt zuerst einen gelben Niedersc
dann schmutzig gelb, darauf braun wird. Wahrscheinlich ist di

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1303—1311.

$_3 \langle NH_{[1]}, CH_{2[2]}, CH_2OH_{[4]} \rangle$. — Auf dieselbe Weise entsteht aus For-
Formnaphtalidnatrium, $C_{10}H_7NNaCHO$ (β- oder α-), ein
H_2OH ... $_2$, das durch Säuren in das Imid, $C_{10}H_5 \langle NH, CH_2, CH_2OH \rangle$,
rd, welches eine Nitrosoverb., $C_{10}H_5 \langle N.NO, CH_2, CH_2OH \rangle$, liefert, die
einen roten Azofarbstoff gibt. Das Imid gibt mit $FeCl_3$,
gCl_2 Niederschläge. — Ebenso reagiert Formalinlsg. mit
der Formylsulfanilsäure, wobei wiederum, wie in den
, ein Imid, $C_6H_3 \langle NH, CH_2, SO_3H \rangle$, entsteht, das eine Nitroso-
ert. — Das Na-Formanilid reagiert auch mit dem Acet-
Aceton, wobei $C_6H_4 \langle NH_{[1]}, CHCH_{3[4]} \rangle$ und $C_6H_4 \langle NH_{[1]}, C(CH_3)_{2[4]} \rangle$
ebenfalls NO-Verbb., mit Metallsalzen Niederschläge
Lw.

ral. Zwei neue Reaktionen des Acetanilids [1]). — Eine
nilid gibt auf Zusatz von Phosphormolybdänsäure einen
Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöst.
tin gibt einen gelben, aber beim Erhitzen bleibenden
Das Reagens von *Mandelin* gibt mit Acetanilid eine rote,
lichbraun übergehende, mit Phenacetin in der Kälte eine
der Wärme eine braunrote Färbung. *Fa.*

égoire und J. Hendrick. Zum Nachweis von Anti-
ie Methode von Müller, die Anwesenheit von *Antifebrin*
nachzuweisen, ist wegen der starken Einw. der von ihm
z. HCl nicht gut brauchbar. Vff. schütteln den Harn
lem Ansäuern mit H_3PO_4 aus, verjagen aus dem äth.
Ä. nach Zugabe von etwas W., kochen dann erst kurze
ol. konz. HCl und fügen nach dem Abkühlen 1 ccm ge-
lwasser und einige Tropfen Chlorkalklsg. hinzu. Das aus
übergegangene p-Aminophenol gibt eine Rotfärbung, die
n konz. NH_3 in Blau übergeht. Diese Rk. ist äußerst
d tritt kurz nach der Verabreichung von Antifebrin sehr
n nach 24 Stunden zu verschwinden. *Ba.*

n Vaubel. Über die Reinheit des Antifebrins [3]). — Es
darauf hingewiesen, daß eine als Pharmakopoeware be-
ilidprobe größere Mengen *Acettoluid* enthielt. Da infolge
inander liegenden Smpp. eine Schmelzpunktsbestimmung

---

rm. Chim. [6] **19**, 237. — [2]) Bull. ass. Belg. chim. **18**, 94—96;
tr. **75**, II, 155. — [3]) Pharm. Zeitg. **49**, 523.

nicht immer genügend Aufschluß über die Reinheit des Pr geben wird, so hält es Vf. für nötig, das Antifebrin in dieser eingehend auf seine Reinheit zu prüfen, da Acettoluide schwere erscheinungen hervorzurufen geeignet sind.

Diamine. — K. Bertels. Über Nitroso-m-phenylendiam Vf. wies nach, daß das *Nitroso-m-phenylendiamin* die Kon 1:2:4 besitzt, indem die aus demselben erhaltenen Oxydatio Reduktionsprodd. mit dem auf anderem Wege dargestellten *1,2, m-phenylendiamin* bzw. *1,2,4-Triaminobenzol* identisch gefund den. Das Nitroso-m-phenylendiamin spaltet bei der Einw. von lauge die zur Nitrosogruppe in Parastellung befindliche Amin ab, wobei es in das *p-Nitroso-m-aminophenol* übergeht. Dieses wiederum bei der Einw. konz. Alkalilauge NH_3 ab und geht *o-Diaminophenol* über. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd liefe Nitroso-m-phenylendiamin eine *Dibenzylidenverb.*, und beim Erhi Nitrosobase mit Benzalchlorid oder mit Benzaldehyd und ve wurde eine Verb. erhalten, die sich als ein *Benzimidazol* erwies das p-Nitroso-m-aminophenol ließ sich mit Benzaldehyd konde *1,2,4-Nitro-m-phenylendiamin*, $C_7H_9N_3O_2$, rote Blättchen od stahlblau glänzende Nadeln, Smp. 157°. *1,2,4-Triaminoben hydrat*, hellgraue Kristalle; lieferte mit Benzil *Aminodiphenylch* vom Smp. 177°. *p-Nitroso-m-aminophenol*, $C_6H_6N_2O_2$, lange, weiche, rote, unter Zers. bei ungefähr 200° schm. Nadeln *Dibenzylidenverb. des Nitroso-m-phenylendiamins*, $C_{20}H_{15}N_3O$, gelb gefärbtes, lockeres, bei 240° unter Gasentwickelung schm. *Benzimidazol*, $C_{13}H_{11}N_3O$, hellbraungelbe, feine Nädelchen, Sm

Ludwig Paul. Über eine neue Base aus p-Phenylend — Läßt man *p-Phenylendiamin* mit HCl bei 30 bis 40° eindun entsteht ein basischer Farbstoff, der sich in schwarzen Kristal abscheidet. Am vorteilhaftesten stellt man ihn dar aus sal Amidoazobenzol und Zn-Staub. Nach beendeter Rk. filtriert Lsg. und läßt diese bei 30 bis 40° eindunsten. Der Farbstof HCl-Lsg. mit braungelber Farbe l., die beim Verdünnen der Blaubraun übergeht. Seine Färbungen auf Wolle und Baumw er auch direkt färbt, sind graublau bis braunschwarz.

Ernst Erdmann. Oxydationsprodukte des p-Phenylen (I. Mitteilung[3]). — Vf. hat das Studium der Oxydationspro *p-Phenylendiamins* aufgenommen und berichtet zunächst über d kalter Kaliumpermanganatlsg. auf das Amin. Durch 1%ige permanganatlsg. wird unter Entfärbung eine Lsg. der Base in d augenblicklich zers. Das Mol. des p-Phenylendiamins wird aufge der N geht zum größten Teil in Ammoniak über, zum kleinen T er in Blausäure verwandelt. Die Menge des NH_3 wächst mit de des zugefügten Kaliumpermanganats und erreicht 91 Proz. der die Menge der Cyanwasserstoffsäure entspricht 2 Proz. der the möglichen Menge. Wenn auch die Bildung der Blausäure a

---

[1]) Ber. 37, 2276—2282. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 589–
[3]) Ber. 37, 2776—2780.

in quantitativ nicht bedeutend ist, so mag sie doch zur toxikologischen Wirkungen des Diamins heranzuziehen gelungen ist, im Tierkörper den gleichen Zerfall des reichlicher Ammoniakbildung nachzuweisen, wie er mit anat so leicht eintritt. Das Blut von Tieren, welche mit rgiftet waren, gab in wiederholten Fällen eine schwache n Guajakkupfersulfatpapier, was die Ggw. von Blausäure macht. Außer Ammoniak und Blausäure tritt bei der Diamins noch CO_2 und Oxalsäure auf. Die Hauptrk. der Gleichung: $C_6H_8N_2 + 13\,O = 6\,CO_2 + 2\,NH_3$ *Frw.*

rdmann. Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins. [1]). — *Oxydation mit H_2O_2.* Bringt man eine verd. in-Lsg. mit einer 3%igen neutralen Lsg. von H_2O_2 zueiden sich auch bei vollkommenem Luftabschluß braune welche nach 1- bis 2stündigem Stehen zuweilen eine röße erreichen. Smp. der Nadeln 242 bis 243°, Zus. ereits von Bandrowski [2]) erhalten. Die getrocknete Reiben rotbraun und nimmt metallisch grünen Schimmer und A., fast unl. in kaltem W. In verd. HCl vollständig ner Farbe, welche beim Kochen schnell in Kirschrot übererhalten kann zur Erkennung der mit p-Phenylendiamin dationsfarben (*Ursolfarben* des Handels) dienen. Mit tsteht ein kristallinisches Zinndoppelsalz einer leicht verukobase ohne Rückbildung von p-Phenylendiamin. Mit drid entsteht ein ziegelrotes Acetylderivat. Die Oxydation der Gleichung $3\,C_6H_4(NH_2)_2 + 3\,H_2O_2 = C_{18}H_{18}N_6$ rd in der Kochhitze mit H_2O_2 oxydiert, so tritt zum er eigentümlicher Geruch und daneben NH_3 auf, dessen 35,6 Proz. der theoretisch möglichen Menge betrug. Bei g des NH_3 ging eine geringe Menge einer Verb. über, m Ansäuern des Destillates grün färbte. Aus dem Rücksich beim Stehen ein wenig Bandrowskische Base aus, em stark gelb gefärbten Filtrat von dieser mit Ä. eine flüchtige, in W. mit intensiv gelber Farbe l., noch nicht hte Masse ausgezogen wurde. Die mit Säuren in wäss. *hend* grün werdende, alle Schleimhäute stark reizende wischenprod. bei der Bildung der Bandrowskischen en und entsteht auch bei kalter Oxydation in sehr verd. r ist die Lsg. des Zwischenprod., welches als *Amidoamin* bzw. als *Chinondiimid* aufzufassen ist, wenn Blei- Oxydation verwendet wird. Die Bildung der Ban- Base, welcher die Konstitution eines *Tetraamidodiphenyl-* zukommt, aus Chinondiimid läßt sich erklären durch erung, entsprechend der Bildung von p-Phenylendiamin- aus Chinondiimid und $NaHSO_3$. — *Oxydation mit PbO_2.* verd. Lsgg. von p-Phenylendiamin mit mol. Mengen PbO_2

, 2906—2913. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 123; JB. f. 1889, 27, 480; JB. f. 1894, S. 1326.

bei nicht über 12° 1/2 bis 1 Stunde geschüttelt, so erhält Filtrieren eine klare, gelbe, ungemein reaktionsfähige Lsg. die Grünfärbung mit Säuren und alle Farbenrkk. des *Ch* Läßt man das Filtrat in verd. H_2SO_4 einfließen, so entsteht und NH_3. Mit wäss. Na_2SO_3 und Eisessig entsteht *p-Phen monosulfosäure*. Das Chinondiimid ist auffallend *giftig*. 0,1 diimidchlorhydrat genügten, um einen 5 1/2 kg schwerer 24 Stunden zu töten.

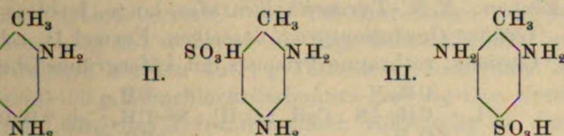
C. Loring Jackson und D. F. Calhane. Die Einw Brom auf 2,6-Dibrom-p-phenylendiamin [1]). — Bei einer U über die Umwandlung von p-Phenylendiaminen in Chinone daß die Zwischenprodd. beständiger wären, wenn der Ben Br-Atomen beladen wäre. Sie studierten daher zunächst *von Brom auf 2,6-Dibrom-p-phenylendiamin* in absolutem des erwarteten schwach gefärbten Substitutionsprod. ersch dunkelgrün gefärbter Niederschlag, welcher schon eins v suchten Zwischenprodd. zwischen Diamin und Chinon zu Seine Zus. entspricht der Formel $C_6H_2Br_2(NH)_2HBr$. Chlorid hatte seinem Cl-Gehalt nach die entsprechende Zu $(NH)_2HCl$. Aus dem Bromid wurde durch Einw. einer w eine Base in Freiheit gesetzt, die sich mit blutroter Farbe oder Aceton löst, woraus sich durch Einleiten von HBr- o wieder grüne Niederschläge erzeugen lassen. Die prozentual *Diimins* ist der des Diamins so nahe gleich, daß das gefärbt mit dem Bromid des Diamins vermischt sein kann, ohne daß einen Unterschied erkennen läßt. Es wurde daher die ver Menge bestimmt und gefunden, daß auf 2 Moll. 2,6-Dibrom diamin 1 Mol. Br einwirkt, die Rk. daher am einfachsten lieren ist: $2\,C_6H_2Br_2(NH_2)_2 + Br_2 = C_6H_2Br_2(NH)_2HBr$ $(NH_2)_2HBr$, so daß also die Hälfte des grünen Niederschla Bromid des Diamins besteht. Von dieser Verunreinigung k das freie Diimin noch das Salz desselben bislang befreit wer hin ist anzunehmen, daß der freien Base die Formel C_6 zukommt. Es werden auf Grund dieser Konstitution ihre Farbe und ihr unbeständiger Charakter leicht erklärt. Wei für ihren mol. Bau hoffen Vff. später zu erbringen. Die f so unbeständig, daß es weder gelang, sie zur Analyse zu r sie in Acetyl- oder Benzoylderivate überzuführen; sie zers. in eine braune Substanz, die in Ä. mit brauner Farbe l. ist gefärbte Base tatsächlich ein Zwischenprod. bei der Umw 2,6-Dibrom-p-phenyldiamins in das 2,6-Dibromchinon da daraus hervor, daß ihr gefärbtes Salz in dasselbe Chin wie das Diamin, wenn beide mit Br und W. behandelt *p-Phenylendiamin* wurde in absolutem Ä. mit Br behand einen Niederschlag der Zus. $C_6H_4(NH)_2HBr$, der eine e blaue Farbe hat als Preußischblau und etwas von dem ob Salz enthielt. Durch einen Überschuß von Br wurde er grüne Salz verwandelt. Er ist beständiger als dieses gegen

[1]) Amer. Chem. J. 31, 209—220.

rscheinlich aus der Tatsache erklärt, daß die basischen dieses Diimins nicht durch Ggw. des Br im Ring neu- — *o-Phenylendiamin* gab unter denselben Bedingungen gefärbten, aber viel weniger stabilen Niederschlag als das *m-Phenylendiamin* gab bei der gleichen Behandlung nur Niederschlag, der unzweifelhaft ein einfaches Substitutions-. — *Monobenzoyl-2,6-dibrom-p-phenylendiamin*, $C_6H_2Br_2$ H_5, wurde aus p-Diamin in äth. Lsg. und Benzoylchlorid der Einw. von Benzoylchlorid auf das Diimin dargestellt. umkristallisiert, kurze, gelblichweiße Prismen, l. in Äthylkohol, Eisessig oder Aceton, wl. in Bzl., Chlf. oder Ligroin, ., Smp. 194°. Von konz. heißer HCl nicht angegriffen, $)_4$ dagegen l. in der Kälte. *Si.*

Schmidt und A. Saager. Über ein Oxydationsprodukt idiamins. (Vorläufige Mitteilung [1]). — Vff. suchten Chinon-Chinonmonoimide durch Oxydation von einfachen Parazustellen. Sie erhielten bei der Einw. von konz. $FeCl_3$- 1%ige wäss. Lsg. von p-Toluylendiaminchlorhydrat eine irscheinlich das *Chlorhydrat des Toluchinonmonimids* darschwarzviolette Nädelchen aus verd. HCl, ll. in A. und W. rhydrat das sehr leicht sich zers. freie *Toluchinonmonimid* elang bis jetzt nicht. *Wt.*

el. Zur Kenntnis der Toluylendiaminsulfosäuren [2]). — t folgende 3 Säuren, deren Zus. durch frühere Unterfestgestellt ist. Die Säuren I und II sind wl. in W., geben oziierendes, in W. ll. Chlorhydrat, das mit Nitrit auch bei aunfärbung liefert, während das Chlorhydrat der Säure III Bedingungen in eine Tetrazoverb. übergeht. Die Darst. eschieht durch Erwärmen von schwefelsaurem Toluylenuchender H_2SO_4, die der Säure II durch Sulfurieren und p-Nitrotoluol und Reduktion der entstandenen Dinitrore.

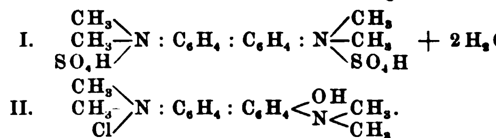


rbstoff aus je 1 Mol. o-Tolidin, Säure I und o-Kresotin- *Toluylenorange G* des Handels, derjenige aus 1 Mol. 2 Moll. Toluylendiaminsulfosäure I das *Toluylenorange R.* wurde nach der Vorschrift von Schwanert [3]) dargestellt. *Fu.*

d Willstätter und Ludwig Kalb. Über chinoide Benzidine. I [4]). — Vff. sind durch die Beobachtung, daß von Permanganat in kalter, schwefelsaurer Lsg. in

, 1679—1680. — [2]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie **3**, 137—139; tr. **75**, I, 1410. — [3]) Foth, Ann. Chem. **230**, 190; JB. f. Schwanert, Ann. Chem. **186**, 360; JB. f. 1877, S. 851. — 1—3775.

das orangegelbe Derivat des Tetramethylbenzidins umge veranlaßt worden, die Oxydationsprodd. der alkylierten untersuchen. Das gelbe Umwandlungsprod. des Tetrameth in Form des Sulfates, $(C_{16}H_{20}N_2)SO_4 . H_2SO_4 + 2H_2O$, un $(C_{16}H_{20}N_2)PtCl_6 + 2H_2O$, analysiert worden. Die gelb nur in saurer Lsg. beständig; bei annäherndem Neutralis fates oder des sehr ll. gelben Chlorides schlägt die Farbe Der Befund an dem grünen Chlorid weicht in mehreren den Angaben Lauths[1]) ab. Dem Sulfat aus Tetram welches als *Diphenochinontetramethyldiimoniumbisulfat* be geben Vff. die Formel I. Das entsprechende Dichlorid ent grünen Verb. mit überschüssiger HCl. Das freie Diim Lsg. aus dem Dimethylbenzidin erhalten worden. Die g interpretieren Vff. durch die Formel II, welche eine Hälfte als Chinonimoniumsalz und die andere als Aminochinol e Die Umwandlung der gelben in die grüne Reihe erfolgt Säurerest am Stickstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt diese sich vom Stickstoff nach dem benachbarten Kohl Das grüne Chlorid ist die Pseudobase des gelben. Die wandlung, wie bei den einfachen Salzen, läßt sich sehr Perjodid des Oxydationsprod. von Tetramethylbenzidin be Chinonnatur der gefärbten Salze zeigt sich bei der Be SO_2, welches zum Teil Reduktion zum Alkylbenzidin bew seits zu dessen Monosulfosäure addiert wird. In ihrem saurer Lsg. unterscheiden sich die Benzidinderivate vom Es gelingt nicht, die gefärbten Salze, die in saurer Lsg. r sind, durch Hydrolyse in Amin und Diphenochinon zu s unbeständig hingegen sind die Diphenochinonimoniumve kalien, auch schon gegen Ammoniak und Natriumacetat Salze gehen dabei zuerst in die grünen über, diese sch Alkylbenzidin ab. Wasserstoffsuperoxyd, wie Lauth e seines grünen Chlorids mit Alkali beobachtet hat, haben stellen können. *N,N'-Tetramethylbenzidin*, lange, farblose 193,5°. *Grünes Oxydationsprod.* desselben, Formel II, sc Pulver. *Chromat*, rotbraune Prismen mit käfergrüner Ob

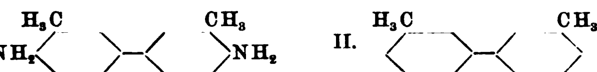


Diphenochinon-N,N'-tetramethyldiimoniumbisulfat, Forme men. *Diphenochinon-N,N'-tetramethyldiimoniumchloroplati* dunkelviolette Nadeln. *Perjodid*, rotbrauner, flockiger *N,N'-Tetramethylbenzidinmonosulfosäure*, sechsseitige Blä Rhomboëder oder feine Nadeln, Smp. 261,5° unter Zers. hexagonale Blättchen oder haarfeine biegsame Nadeln. *Ka moniumsalz*, fettige, scheinbar hexagonale Blättchen. *N,* *sulfonbenzidin*, $(.C_6H_4.NH.SO_2.C_7H_7)_2$, große Kristallblät

[1]) Bull. soc. chim. [3] 5, 58; JB. f. 1891, S. 878.

-*p-toluolsulfon-N, N'-dimethylbenzidin*, [. C_6H_4 . N (CH_3) $_2$, Blättchen, Smp. 235° (unscharf). *N,N'-Dimethylbenzidin*, $C_6H_4 . C_6H_4 . NH . CH_3$, schneeweiß, Smp. 74 bis 76°. *Sulfat*, *at*, rotbraune Kristalle. *Dichlorhydrat*, farblose Nadeln, Smp. *oroplatinat*, hellgelbe, schwerl. Kristalle. *Grünes Oxydations- N,N'-Dimethylbenzidins*, $C_{14}H_{17}ON_2Cl$, im Verhalten dem s Tetramethylbenzidins völlig analog. *Diphenochinon-N,N'- moniumchloroplatinat*, $C_{14}H_{16}N_2Cl_6Pt + H_2O$, goldbraune nit W. schwarz werdend. *Frw.*

hultz, G. Rohde und F. Vicari. Über die Konstitution dins [1]). — Vff. wiesen nach, daß das aus o-Nitrotoluol dar- *Tolidin* die Konstitutionsformel I besitzt, weil der aus dem- gestellte Kohlenwasserstoff die Formel II hat, da er mit dem ndeln von m-Jodtoluol mit Na entstehenden *Ditolyl* iden-



enwasserstoffe geben das gleiche *Dinitroditolyl*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, gelbe Nadeln, Smp. 228°. *Wt.*

cales. Über Tetraamidostilben [2]). — Das Tetraamidostilben n Reduktion des aus o,p-Dinitrobenzylchlorid hergestellten stilbens erhalten. Das letztere stellt Vf. dar, indem er bei ngstemperatur von 60 bis 70° im Verlauf von 30 Min. 10 g ertes p-Nitrobenzylchlorid in ein unter Eiskühlung hergestelltes on 100 g rauchender HNO_3 (D. 1,51) und 300 g rauchender t 14 Proz. Anhydrid) einträgt, 5 Min. stehen läßt und das uf reines Eis gießt. Dabei scheidet sich *o,p-Dinitrobenzyl-* reinem Zustande (Smp. 33 bis 34°) und in nahezu theoreti- beute ab. Zur Darst. von Tetranitrostilben werden 100 g benzylchlorid in 1 l 90%igem A. gelöst und bei einer Tem- n 40 bis 45° mit 30 g KOH in 500 g A. tropfenweise unter t der Turbine versetzt. Das *Tetranitrostilben* scheidet sich Niederschlag ab, während die Lsg. sich schließlich braunrot r Reduktion wurden auf 1 g Tetranitrostilben (Smp. 266 bis Eisessig) 55 g Zinnchlorür-Salzsäure-Eisessig-Lsg. verwendet. 25 Min. wird das Tetranitrostilben vollständig in das Zinn- übergeführt, wobei die Temperatur auf 60 bis 80° steigt. gelöste Zinnsalz wurde mit $NaHCO_3$ oder verd. Natronlauge d das *Tetraamidostilben*, $C_{14}H_{16}N_4$, mittels Essigesters aus- ler rasch abdestilliert werden muß. Die Base wurde aus ol umkristallisiert und dabei vor Licht und Luftzutritt ge- Smp. 191°, in anderen Fällen nicht unerheblich niedriger. — oppelsalz wird zweckmäßiger mittels H_2S entzinnt und aus t mit Salzsäuregas das Chlorhydrat gefällt. *Frw.*

37, 1401—1402. — [2]) Ber. 37, 3598—3600.

Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

A. F. Hollemann. Darstellung von Cyklohexanol[1]). — dämpfe, mit überschüssigem H gemischt, wurden bei 140 bis 1 red. Ni geleitet. Es entsteht in guter Ausbeute *Cyklohexanol*[2]), bis 161°, das durch CrO_3-Gemisch bei niedriger Temperatur *hexamethylen* oxydiert wird.

Paul Sabatier und Alph. Mailhe. Synthese einer R tertiären Alkoholen, abstammend vom Cyklohexanol[3]). — nunmehr leicht zugänglichen *Cyklohexanon*[4]) wurde mit I Grignardschen Rk. eine Reihe *tertiärer Alkohole* der all Formel $\overline{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C}(OH)R$ dargestellt, inden mär erhaltene Mg-Verb. durch Eiswasser zers. wurde. Sie sinc in W. unl., in A. und Ä. ll., die unteren Glieder riechen camph Sie zerfallen leicht in W. und *Äthylenkohlenwasserstoffe*. Beque man die letzteren durch Erhitzen der Alkohole mit $ZnCl_2$ a Sie sind durchweg bewegliche, aromatisch riechende Fll., dere tution noch nicht aufgeklärt ist. *Methylcyklohexanol*, Smp. 1 68°, $Sdp._{760}$ 155°, $D._0^0$ 0,953, $Sdp._{760}$ des entsprechenden *Kohl stoffs* 108°, $D._0^0$ 0,827; *Äthylcyklohexanol*, glänzende Prismen, $Sdp._{20}$ 76°, $Sdp._{760}$ 166°; $Sdp._{760}$ des *Kohlenwasserstoffs* 134° *cyklohexanol*, dicke Fl., bei — 50° noch nicht fest, $Sdp._{20}$ 85 180° (Zers.); $Sdp._{760}$ des *Kohlenwasserstoffs* 154°; *Isobutylcyk* $Sdp._{20}$ 102°, Ausbeute sehr gering; *Isoamylcyklohexanol*, Sd $D._0^0$ 0,917; $Sdp._{760}$ des *Kohlenwasserstoffs* 194°, $D._0^0$ 0,856; *Ph hexanol*, $C_5H_{10}{=}C(OH){-}C_6H_5$, große Kristalle, Smp. 61°, S (Zers.); $Sdp._{20}$ des *Kohlenwasserstoffs* 133°, $D._0^0$ 1,004; *p-Kr hexanol*, Smp. gegen 0°, $Sdp._{20}$ 151°, $D._0^0$ 0,995; $Sdp._{20}$ des *Kohl stoffs* 142°, $D._0^0$ 0,981; *Benzylcyklohexanol*, lange farblose Krist 33°, $Sdp._{20}$ 160° (Nebenprod. *Dibenzyl*, Smp. 51°); $Sdp._{20}$ de *wasserstoffs* 138°, $D._0^0$ 0,983; *Cyklohexylcyklohexanol*, $C_5H_{10}{=}C(O$ aus Cyklohexanon und der Mg-Verb. des Chlorcyklohexans, we chen, Smp. 51°, $Sdp._{20}$ 148° (Zers.); $Sdp._{20}$ des *Kohlenwasserst* $D._0^0$ 0,923. Auch bei Einw. von Essigsäureanhydrid und I cyanat spalten die tertiären Alkohole leicht W. ab (im letzte unter Bildung von *Diphenylurethan*, Smp. 236°), so daß nur Derivate zu erhalten waren: *Methylcyklohexanolacetat*, Sdp. *Äthylcyklohexanolacetat*, $Sdp._{760}$ 190°; beide Ester riechen na tenen Äpfeln; *Phenylurethan des Methylcyklohexanols*, C_5H_{1} $-O-CO-NHC_6H_5$, glänzende Nadeln, Smp. 105°; des *Äthylcykl* Nadeln vom Smp. 83°.

---

[1]) Königl. Akad. d. Wiss. zu Amsterdam 1903, S. 201—203; Ch 76, I, 727. — [2]) Vgl. Sabatier und Senderens, Compt. rend. JB. f. 1903, S. 1238; Brunel, Compt. rend. 137, 1268; JB. f. 190 — [3]) Compt. rend. 138, 1321—1324. — [4]) Vgl. Sabatier und Se Compt. rend. 137, 1025; JB. f. 1903, S. 1238.

ul Sabatier und Alph. Mailhe. Synthese verschiedener der Reihe des Cyklohexans[1]). — Vff. ließen auf *Cyklohexyl-mchlorid* nunmehr[2]) auch *Trioxymethylen*, *Acetaldehyd*, *Iso-hyd*, *Aceton*, *Benzaldehyd*, *Acetophenon* einwirken und erhielten nzahl von *Alkoholen* der allgemeinen Formel $C_6H_{11}-C(OH)RR_1$, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ wiederum *Äthylenkohlenwasserstoffe* *Cyklohexylcarbinol*, $C_6H_{11}.CH_2OH$, Fl. mit schwachem Campher-Sdp.$_{755}$ 181° (korr.), $D._0^0$ 0,944; Sdp. des *Kohlenwasserstoffs*, C_6H_{10})5°, $D._0^0$ 0,828. Der Alkohol gibt bei der Oxydation den *Aldehyd*, HO, eine erstickend riechende Fl., Sdp.$_{755}$ 155,5°. Der Aldehyd auch direkt aus $C_6H_{11}MgCl$ und Orthoameisensäureester ge-als Zwischenprod. entsteht das *Acetal*, $C_6H_{11}.CH(OC_2H_5)_2$, mit durchdringendem Geruch, Sdp.$_{20}$ 109 bis 110°. — *Cyklo-hylcarbinol*, $C_6H_{11}.CHOH.CH_3$, farblose, nach Campher e Fl., Sdp.$_{755}$ 189° (korr.), $D._0^0$ 0,9456; Sdp. des *Kohlenwasserstoffs* $_0^0$ 0,842. *Cyklohexylisobutylcarbinol*, $C_6H_{11}.CHOH.CH(CH_3)_2$, m riechende Fl., Sdp.$_{20}$ 123°, $D._0^0$ 0,916; Sdp.$_{20}$ des *Kohlenwasser-*°, $D._0^0$ 0,845. Der Alkohol liefert bei der Oxydation mit CrO_3 das $C_6H_{11}.CO.CH(CH_3)_2$, farblose, nach Bananen riechende Fl., 4°; *Oxim*, Nadeln, Smp. 77°. *Cyklohexyldimethylcarbinol*, C_6H_{11} $(CH_3)_2$, farblose, stark nach Campher riechende Fl., Sdp.$_{20}$ 96°, 3; Sdp. des *Kohlenwasserstoffs* 151° (korr.), $D._0^0$ 0,864. *Cyklohexyl-rbinol*, $C_6H_{11}.CH(OH).C_6H_5$, aromatisch riechende Kristalle, °, Sdp.$_{20}$ 168°, ll. in A. und Ä.; Sdp.$_{20}$ des *Kohlenwasserstoffs*, $H.C_6H_5$, 138°, $D._0^0$ 0,982. Das bei der Oxydation des Alkohols nde *Keton*, $C_6H_{11}.CO.C_6H_5$, bildet schöne Kristalle vom Smp. 51°, *m* glänzende Nadeln vom Smp. 157°. *Cyklohexylphenylmethyl-* $C_6H_{11}.C(OH)(CH_3)(C_6H_5)$, farblose, angenehm riechende Fl., 68°, $D._0^0$ 1,043; Sdp.$_{36}$ des *Kohlenwasserstoffs* 159°, Sdp.$_{755}$ 260°, 1. — Die Einw. von *Benzophenon* auf $C_6H_{11}MgCl$ lieferte kein lcyklohexylcarbinol, sondern *Benzhydrol*, $C_6H_5.CHOH.C_6H_5$, °, und *Cyklohexen*. Aus $C_6H_{11}MgCl$ und Ameisensäureäthyl-tsteht *Dicyklohexylcarbinol*, $C_6H_{11}.CHOH.C_6H_{11}$, Nadeln oder che Blättchen von angenehm fruchtartigem Geruch, Smp. 63°, 66°; Sdp.$_{20}$ des *Kohlenwasserstoffs*, $C_6H_{10}=CH.C_6H_{11}$, 133°, 9; *Keton*, $C_6H_{11}.CO.C_6H_{11}$, durchdringend riechende Fl., Sdp.$_{20}$ $_0^0$ 0,986, liefert mit $C_6H_{11}MgCl$ kein Tri-, sondern Dicyklohexyl-neben Cyklohexen. Auch mit $COCl_2$ gibt $C_6H_{11}MgCl$ kein hexylcarbinol, $C(OH)(C_6H_{11})_3$, sondern den *sekundären Alkohol*, $HOH.C_6H_{11}$[2]). *Fa.*

ederick Belding Power und Frank Tutin. Eine links-e Modifikation des Quercits[3]). — Die Blätter von *Gymnema* enthalten in einer Menge von 0,6 Proz. der lufttrockenen Sub-*Quercit*, $\overline{CH_2.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH}$; Smp.

[1]) Compt. rend. **139**, 343—345. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — Soc. J. **85**, 624—629.

174°, $[\alpha]_D$ — 73,9°; ll. in W., wl. in A., unl. in den übrigen o
Lösungsmitteln. Aus W. kristallisiert er in farblosen Pr
1 Mol. W., wasserfrei aus A. in farblosen Nadeln. *Pentaacety*
$C_6H_7(OC_2H_3O)_5$, farblose Nadeln; Smp. 124 bis 125°, $[\alpha]_D$
unl. in W., ll. in A. usw., wl. in P. Ä; aus Bzl. kristallisiert er
Kristallbenzol; Smp. 87 bis 97°. *Pentabenzoyl-l-quercit*, C_6H_7(C
Smp. wasserfrei 133°, $[\alpha]_D$ — 79°; kristallisiert aus A. + Essi
1 Mol. Kristallalkohol; Smp. 116°, nach dem Verjagen des A.
der Oxydation mit $KMnO_4$ und NaOBr liefert der l-Quercit
Prodd. wie der d-Quercit[1]), nämlich *Malonsäure* bzw. *Diketot*
hexahydrobenzol, $C_6H_5O_2(OH)_3$. Das *Dihydrazon* des letzte
gelbe Kristalle vom Smp. 209° (Zers.).

Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., in L
Baden. Verfahren zur Trennung der Phenole des Steinkohle
den Neutralölen. [D. R.-P. Nr. 147 999][2]). — Die durch
Kalk oder basischem Calciumphenolat auf die Phenole bei Gg
unterhalb 70° erhaltenen Laugen neutraler Kalksalze wer
Dest. im Vakuum bei etwa 60° von den Neutralölen getrennt
durch weitere Dest. im Vakuum bei 100° bzw. unter normal
in Phenole und basische Calciumphenolate gespalten oder durc
säuren zersetzt.

August Klages. Über die Reduktion ungesättigter P
durch Natrium und Alkohol[3]). — Die Vinylphenoläther l
durchweg in äthylierte Phenoläther überführen. Dasselbe g
Propenylphenoläther und für alle ungesättigten Phenoläther
stitution $RO.C_6H_4.CH:CHR$. Die Phenoläther, $RO.C_6H_4.C$(C
werden leicht red., die der Formel $RO.C_6H_4.CR:CH.R$ sch
der Formel $RO.C_6H_4.CR:CR_2$ und $RO.C_6H_4.CH:CR_2$ überha
— *o-Propenylphenetol*, $C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$, $Sdp._{17}$ 120
$Sdp._{757}$ 230 bis 231°, entsteht als Nebenprod. bei Einw. vo
säureanhydrid und Natriumpropionat auf Äthylsalicylaldehyd
sche Rk.). Hauptprod. ist *o-Äthoxy-γ-phenylisocrotonsäur*
$.C_6H_4.CH:CH.CH_2.COOH$, Smp. 130 bis 131°. *o-Äthoxyp*
carbinol, $C_2H_5O.C_6H_4.CH(OH).C_2H_5$, $Sdp._{15}$ 129 bis 130°; in
farblose Kristalle, aus Äthylsalicylaldehyd und Jodäthyln
(Grignardsche Rk.). Phenylurethan, $C_{18}H_{21}O_3N$, Smp. 9
o-Propenylphenetol läßt sich auch aus diesem Carbinol durch
von HCl und Erhitzen des Chlorides mit Pyridin auf 120° er
wird durch Na und A. zu *o-Propylphenetot*, $C_{11}H_{16}O$, $Sdp._{16}$ 9
$Sdp._{754}$ 213°, red. *m-Propenylphenetol*, $C_2H_5O.C_6H_4.CH$:
$Sdp._{16}$ 124 bis 125°; erhältlich durch mehrstündiges Erwä
Äthoxybenzaldehyd (1 Mol.) und Magnesiumjodäthyl (1½ Moll.)
chlorid des Propenylphenetols, $C_{11}H_{14}NO_2Cl$, Smp. 122 bis 123°.
phenetol, $C_{11}H_{16}O$, $Sdp._{15}$ 109 bis 110°, $Sdp._{753}$ 220 bis 224°.
phenetol, $C_{11}H_{16}O$, $Sdp._{13}$ 108 bis 110°, entsteht durch
p-Propenylphenetol, $C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$. *1-Methoxy*

[1]) Vgl. Kiliani und Schäfer, Ber. 29, 1762; JB. f. 1896,
[2]) Patentbl. 25, 204. — [3]) Ber. 37, 3987—4002; vgl. Ber. 36, 3
1903, S. 1234.

-benzol, $C_{11}H_{16}O_2$, Sdp.$_{22}$ 160°, entsteht durch Red. des *olmethyläthers*, $(CH_3)(OCH_3)C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$, Sdp.$_{25}$ Smp. 41°. Das Carbinol, $C_{11}H_{16}O_2$, wird durch HCl in ergeführt und dieses durch Erhitzen mit Pyridin auf *yl-o-kresolmethyläther (2-Methyl-4-propenylphenolmethyl-* $CH_3)C_6H_3.CH:CH.CH_3$, Sdp.$_{14}$ 121 bis 123°, zerlegt. *solmethyläther*, $(OCH_3)(CH_3)C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$, Sdp.$_{14}$ mp. 43°; läßt sich zu dem Carbinol *1-Methoxy-3-methyl-* *benzol*, $C_{11}H_{16}O_2$, Sdp.$_{13}$ 149 bis 151°, red. Das Chlorid ibt beim Erhitzen mit Pyridin auf 110° *Propenyl-m-* *r (3-Methyl-4-propenylphenolmethyläther)*, $(CH_3)(OCH_3)$ CH_3, Sdp.$_{13}$ 119 bis 121°. Aus *Propionyl-p-kresolmethyl-* $CH_3)C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$, Sdp.$_{17}$ 149 bis 151°, entsteht Carbinol *1-Methoxy-4-methyl-2-propylol-(2')-benzol*, 153 bis 154°. Aus dem Chlorid dieses Carbinols wird mit Pyridin auf 120° *Propenyl-p-kresolmethyläther* *penylphenolmethyläther)*, $(CH_3)(OCH_3)C_6H_3.CH:CH.CH_3$, 124°, gewonnen. Durch Red. dieses Propenyläthers ent- *p-kresolmethyläther*, $(CH_3)(OCH_3)C_6H_3.CH_2.CH_2.CH_3$, 18°. *p-Isopropylanisol*, $C_{10}H_{14}O$, Sdp.$_{19}$ 95 bis 96°, 213°, läßt sich aus *1'-Methovinylanisol*, $(CH_3O)C_6H_4$ durch Red. mit Na und A. erhalten. *1'-Methoäthylol-* *oxybenzol*, $(CH_3O)_2C_6H_3.C(OH)(CH_3).CH_3$, Sdp.$_{16}$ 138 *4-Dimethoxyacetophenon*, $(CH_3O)_2C_6H_3.CO.CH_3$ (Sdp.$_{15}$ und Magnesiumjodmethyl, liefert beim Erhitzen seines yridin auf 125° den *1'-Methovinylhydrochinondimethyl-* $C_6H_3.C(CH_3):CH_2$, Sdp.$_{15}$ 124 bis 125°, welcher durch *Isopropylhydrochinondimethyläther*, $(CH_3O)_2C_6H_3.C_3H_7$, 116°, übergeführt werden kann. *p-Methopropylanisol*, $H(CH_3)CH_2.CH_3$, Sdp.$_{16}$ 106 bis 108°, bildet sich bei cetoanisol und Magnesiumjodäthyl erhältlichen *1'-Metho-* *-phenolmethyläthers (Methopropenylanisol)*, $CH_3O.C_6H_4$ CH_3, Sdp.$_{16}$ 122 bis 123°, durch Na und A. *1'-Ätho-* *phenolmethyläther (Äthopropenylanisol)*, $CH_3O(C_6H_4).C$ H_3, Sdp.$_{17}$ 129 bis 130°, aus Anissäureäthylester und thyl, kann durch Na und A. nur schwer red. werden. [1]), $(CH_3O)C_6H_4.CH:CH.C_2H_5$, Sdp.$_{26}$ 135 bis 136°, aus d Magnesiumjodpropyl, wird durch Na und A. zu $CH_3O)C_6H_4.CH_2.CH_2.C_2H_5$, Sdp.$_{19}$ 120°, red. *Butylol-* *benzol*, $(CH_3O)C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_2H_5$, Sdp.$_{15}$ 151 bis thoxybenzaldehyd und Magnesiumjodpropyl, liefert beim Chlorids mit Pyridin auf 125° das *m-Butenylanisol*, $CH:CH.C_2H_5$, Sdp.$_{16}$ 128 bis 129°, welches sich durch *n-Butylanisol*, $(CH_3O)C_6H_4.CH_2.CH_2.C_2H_5$, Sdp.$_{19}$ 115 läßt. *o-Butenylphenetol*, $(C_2H_5O)C_6H_5.CH:CH.C_2H_5$, 127°, aus Äthylsalicylaldehyd und Magnesiumjodpropyl, *lphenetol*, $(C_2H_5O)C_6H_4.CH_2.CH_2.C_2H_5$, Sdp.$_{19}$ 124 bis en. *p-Isobutenylanisol*, $(CH_3O)C_6H_4.CH:C(CH_3).CH_3$,

---

77, S. 383 (Perkin, *Parabutenylanisoïl*).

$Sdp._{12}$ 118°, Smp. 8 bis 9°, wird durch Na und A. nicht ver
Isobutyrylphenetol[1]), $(C_2H_5O)C_6H_4.CO.CH(CH_3)_2$, $Sdp._{20}$ 168
merkwürdigerweise durch Na und A. infolge einer Wasserabsp
direkt zu *p-Isobutenylphenetol*, $(C_2H_5O)C_6H_4.CH:C(CH_3).CH_3$,
128°, red., welches bei weiterer Behandlung mit Na und A. unve
bleibt. *o-Heptenylanisol*, $(CH_3O)C_6H_4.CH:CH.C_5H_{11}$, $Sdp._{15}$ 17
o-Jodanisol und Oenanthol nach der Grignardschen Rk., kann
Na und A. zu *o-Heptylanisol*, $(CH_3O)C_6H_4.CH_2.CH_2.C_5H_{11}$, Sdp
bis 155°, red. werden.

C. Dahmer. Über die Einwirkung von salpetriger Säu
einige gebromte Phenole[2]). — Salpetrige Säure wirkt nach Zi
auf gebromte Phenole in der Weise ein, daß sie ein zur OH-
o-ständiges Br- oder H-Atom ersetzt. Es wurden mehrere andere
in dieser Richtung untersucht, um die allgemeine Gültigkeit der
prüfen, insbesondere um den Einfluß verschiedener Substituent
den Verlauf des Prozesses kennen zu lernen. Es ergab sich,
neben Br und OH vorhandenen Substituenten zwar keinen wesen
Einfluß ausüben, jedoch oft Nebenrkk. hervorrufen und den
der NO_2-Gruppe erschweren. Die Nitrierungen wurden in de
durch Behandlung der gebromten Phenole mit $NaNO_2$ in Eise
vorgenommen, die Ergebnisse sind nachstehend zusammen
2-Nitro-4-bromphenol, aus p-Bromphenol, Smp. 89 bis 90°. *2-*
bromthymol[4]), $C_{10}H_{12}BrNO_3$, aus Mono- und Dibromthymol,
rhombische Tafeln aus A., Smp. 109 bis 111°. *3,5-Dinitroca*
$C_{10}H_{12}N_2O_5$, aus 3,5-Dibromcarvacrol[5]), kleine, rosettenförmig gru
Nädelchen, Smp. 116 bis 117°. *6-Nitro-2,4-dibromresorcin*, C_6H_3
aus Tribromresorcin, glänzende Schüppchen aus Eisessig, Smp.
149°, wird durch Sn und HCl zu *6-Amido-2,4-dibromresor*
Salzsaures Amidodibromresorcin, $C_6H_5Br_2NO_2.HCl$, fast weiße,
Nädelchen, sich an der Luft violett färbend. *Tetraacetylamido*
resorcin, $C_{14}H_{13}Br_2NO_6$, gelblichweißes kristallinisches Pulver, S
bis 125°. Aus HNO_3 (spez. Gew. 1,4) und Tribromresorcin in E
lsg. entsteht *4,6-Dinitro-2-bromresorcin*[6]), $C_6H_3BrN_2O_6$, h
Nadeln aus A. oder Benzin, Smp. 191 bis 192°. *6-Nitro-2,4-*
phenol, $C_6H_3Br_2NO_3$, aus 3,5-Dibromsalicylsäure, Smp. 117,5°.
bromdiphenol, $C_{12}H_6Br_2O_2N_6$, aus Tetrabromdiphenol, kristalli
orangegelber Körper, Zers. bei etwa 241°. *Dinitrodibromdioxydi*
methan, $C_{13}H_8Br_2N_2O_6$, aus Tetrabromdioxydiphenylmethan,
goldgelbe Nädelchen, Smp. 232°; *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O_8$
zende Blättchen, Smp. 185°. *Dinitrotetrabromdioxydiphenyl*
$C_{13}H_6Br_4N_2O_6$, aus Hexabromdioxydiphenylmethan, dunkelgelbe,
monokline Prismen aus Bzl., Smp. 244°; *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{10}Br$
schwach gelbes Kristallpulver, Smp. 167°. *2-Nitro-4-brom-α-nap*
aus Dibrom-α-naphtol, Smp. gegen 102°, gelber kristallinischer
Auf Zusatz von Alkali zu in W. verteiltem Dibrom-α-naphtol s

[1]) JB. f. 1890, S. 1346; Ber. **23**, 1206 (Gattermann). — [2]) Ann
333, 346—370. — [3]) J. pr. Chem. [2] **61**, 561 (1900). — [4]) JB. f. 1888,
Gazz. chim. ital. **18**, 519; **19**, 62 (Mazzara). — [5]) JB. f. 1891,
Gazz. chim. ital. **21**, 471 (Mazzara u. Plancher). — [6]) JB. f. 1883
Ber. **16**, 555 (Typke).

lauer, amorpher, bromhaltiger, indigoähnlicher Körper aus, Drücken Kupferglanz annimmt und in den gewöhnlichen itteln nur spurenweise l. ist. *1-Nitro-6-brom-β-naphtol*, O_3, aus 1,6-Dibrom-β-naphtol, goldgelbe glänzende Nädelchen np. 122 bis 123°; *Acetylverb.*, schwach gelbliche Nadeln, Smp. 17°. *Se.*

ık X. Moerk. Zur Titration des Phenols [1]). — Wenn man nmung des *Phenols* letzteres in *Tribromphenol* überführt und überschuß nach Umsetzung mit KJ mit Thiosulfat und Stärke bleibt das Tribromphenol öfters blau gefärbt, was die Endrk. s wird vermieden, wenn man gegen Ende der Titration 1 ccm tzt. *Fa.*

homs. Über das Verhalten der Phenoläther bei der Zink-llation [2]). — Entgegen einer Angabe von Marasse [3]), dagegen stimmung mit derjenigen von Bamberger [4]) wurde gefunden, *l* bei der Dest. mit Zn-Staub zunächst in *Phenol* und *Äthylen*, in *Benzol* und *Diphenyl* übergeführt wird. *Fa.*

ook. Einige Eigenschaften des Phenyläthers [5]). — Darst. st. von Al-Phenolat; l. in allen organischen Lösungsmitteln, in W., l. in konz. Na-Phenolatlsg., woraus beim Verd. mit W. len. Sdp. 258,97° (korr.), seitherige Angaben 246 bis 254°; bis 27°. Aus A. große, dünne, weiße Platten, beim Abkühlen gen Ä. sechseckige monokline Prismen (Abbildung). Leicht),6 g verloren auf dem Wasserbade in 20 Min. 0,2 g. $D.^{15}$ des Äthers 1,0773, $D.^{40}$ 1,0535; $D.^{20}$ des festen Äthers 1,0728, 508. Zuerst geschmacklos, nach einigen Augenblicken ein s Gefühl auf Zunge und Lippen. Wenn nicht durch Dest. rdampf gereinigt, wird der Äther am Licht gelb. *Fa.*

:hetal de la Roche. Einwirkung sekundärer Basen auf die bonate [6]). — Die sekundären Basen der Fettreihe reagieren, n sie mit *Phenolcarbonaten* im Rohr über ihren Sdp. erhitzt, r Bildung von Carbaminsäureestern. Bei den sekundären aroma-ısen geht die Rk. gar nicht oder nur schwierig vor sich. *Di-minsäurephenylester* (aus Phenolcarbonat und Diäthylamin), $.COOC_6H_5$, farblose Fl., $Sdp._{15}$ 178 bis 179°. *Diäthylcarb--o-kresylester*, $N(C_2H_5)_2.COO.C_6H_4.CH_3$, farblose Kristalle, $Sdp._{15}$ 178 bis 179°, l. in A., Ä., Bzl. *Dipropylcarbaminsäure-er*, $N(C_3H_7)_2.COO.C_6H_4.CH_3$, farblose Fl., $Sdp._{19}$ 180°. *Di-aminsäure-p-kresylester*, farblose Fl., $Sdp._{18}$ 185°. *Dipropyl-äureguajakylester*, $N(C_3H_7)_2.COOC_6H_4.OCH_3$, farblose Fl., 6°. *Dibenzylcarbaminsäurephenylester*, $N(C_7H_7)_2.COOC_6H_5$, ristalle, l. in A. und Ä., $Sdp._{23}$ 282 bis 284°. *Fa.*

osse. Einwirkung einer Spur gewisser Salze und der Ätz-uf Kohlensäurediphenylester [7]). — Außer Natriumcarbonat [8])

ıer. J. Pharm. **76**, 475—476; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1764. — harm. **242**, 95—98. — [3]) Ann. Chem. **152**, 59 ff. — [4]) Ber. **19**, f. 1886, S. 1234. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 302—304; vgl. JB. 1241. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 19—21. — [7]) Compt. rend. **139**, — [8]) Vgl. daselbst **136**, 1074; JB. f. 1903, S. 1359.

vermögen auch Trinatriumphosphat, Natriumarseniat, Natriu -tetraborat, Natriumsalicylat, Natriumäthylat, NaOH, KOH, nur eine Spur derselben mit *Diphenylcarbonat* erhitzt, letzter setzen in CO_2, Phenol und *o-Phenoxybenzoësäurephenylester* der Gleichung: $2\,CO(OC_6H_5)_2 = CO_2 + C_6H_5OH + C_6H$ $(COOC_6H_5)$. Dagegen sind die beständigen Salze ein- und scher Mineralsäuren, wie KNO_3, $NaNO_3$, KCl, NaCl, K_2SO_4 ohne merkliche Einw.

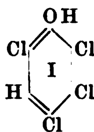
A. J. Lunjak. Über die Kondensationsprodukte von Alde Fettreihe mit Phenol [1]). — Die Leichtigkeit, mit der Ketone der nach A. P. Dianin [2]) mit Phenol bei der Einw. von HCl reagi anlaßte den Vf., die entsprechende Rk. auch bei den Aldehyden zu Es wurden Acetaldehyd und Phenol (nicht 2 Tle., wie es d verlangt, sondern 4 Tle. mußten genommen werden) bei Ggw. kondensiert und *Diphenoyläthan* erhalten. Die Menge und Kon der HCl spielt keine Rolle, die Rk. verläuft bei gewöhnlich ratur, wobei gekühlt werden muß. Es findet die Rk. statt: $+ 2\,C_6H_5OH = H_2O + C_{14}H_{14}O_2$. Das Diphenoyläthan kr aus Phenollsg. mit 1 Mol. Phenol, $C_{14}H_{14}O_2 . C_6H_5OH$, Smp. 1 Trocknen bei 70° verliert es das Phenol und bildet, aus W. siert, glänzende weiße Blättchen, Smp. 122,9°, ll. in A., Ä., W. leichter l. als in kaltem. Es ist indentisch mit dem von erhaltenen Prod. Es gibt mit Benzoylchlorid ein *Dibenzoyl äthan*, $C_2H_4(C_6H_4O . COC_6H_5)_2$, Smp. 148,9°, mit Jodmethy *methyläther des Diphenoyläthans*, $C_2H_4(C_6H_4OCH_3)_2$, Smp. 59, 352 bis 354°. Bei der Oxydation dieses Äthers mit CrO_3 w *Dimethyläther des p-Dioxybenzophenons*, $CO(C_6H_4OCH_3)_2$, Sm *Anissäure*, $CH_3O . C_6H_4COOH$, Smp. 183,5°, und *p-Acetylanis* $. C_6H_4 . OCH_3$, Smp. 38°, erhalten. Die Bildung aller dieser p beweist, daß das Diphenoyläthan zur p-Reihe gehört. Analog Oenanthol und Phenol *Diphenoylheptan*, $C_7H_{14}(C_6H_4OH)_2$, Smp. halten, lange rhombische Tafeln, l. in A., Ä., unl. in W. Mit Benz gibt es das *Dibenzoyldiphenoylheptan*, $C_7H_{14}(C_6H_4O . CO . C_6$ 106°. Der *Dimethyläther*, $C_7H_{14}(C_6H_{14}OCH_3)_2$, $D._4^{15}$ 1,0249 nicht kristallinisch erhalten werden. Auch hier beweist der V Oxydation die Zugehörigkeit zur p-Reihe.

W. Lassen in Heidelberg. Verfahren zur Herstellung vo phenol. [D. R.-P. Nr. 155631] [4]). — Durch Einw. von Chlor a (in mol. Mengen) in einem indifferenten Lösungsmittel (T kohlenstoff, Bzl.) unter starker Abkühlung erhält man *o-Cl*

Heinrich Biltz und Wilhelm Giese. Über Tetrac und Pentachlorphenol [5]). — Das von Hugounenq [6]) d 2, 3, 4, 6-Tetraphenol (Smp. 152°) besteht der Hauptmenge Pentachlorphenol. Dagegen war das von Zincke und Wa

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 301—311. — [2]) Daselbst 23, 601; JB. f. 1892, S. 1504. — [3]) Ber. 11, 283; JB. f. 1878, S. 521. — [4] 25, 1737. — [5]) Ber. 37, 4010—4022. — [6]) JB. f. 1890, S. 1176; phys. [6] 20, 536, a-Form in Beilstein, II, 671. — [7]) JB. f. 189 Ann. Chem. 261, 245, b-Form in Beilstein, II, 671.

ılkdest. der Tetrachlor-m-oxybenzoësäure gewonnene *2,3,4,6-rphenol* (Smp. 67°) ein reines Präparat, während das nach und Schaum[1]) durch Red. von Heptachlorketotetrahydroı essigsaurer Lsg. durch $SnCl_2$ und HCl bei gewöhnlicher tur hergestellte *2,3,4,6-Tetrachlorphenol* noch *Pentachlorphenol* Beide Verbb. lassen sich durch fraktionierte Dest. im Vakuum (Tetrachlorphenol $Sdp._{16}$ 150°, Pentachlorphenol $Sdp._{16}$ 195°). achlorphenol auf seine Reinheit zu prüfen, wird es im Vakuum , die letzten im Kühlrohr erstarrenden Anteile besonders geund acetyliert. Wenn das so gewonnene *Tetrachlorphenolacetat* kristallisieren aus verd. A. bei 65 bis 66° schm., so ist alles rphenol frei von Pentachlorphenol. Wird bei der Red. des Heptatetrahydrobenzols sorgfältig gekühlt, so daß die Temperatur r 10° steigt, so entsteht sofort reines *2,3,4,6-Tetraol*, $C_6H_2OCl_4$ (I), Smp. 69 bis 70°. *Tetrachlorphenol-* C_6HOCl_4Na; *Tetrachlorphenolacetat*, $C_8H_4O_2Cl_4$, Smp. °[2]); *Tetrachlorphenolbenzoat*, $C_{13}H_6O_2Cl_4$, Smp. 115°[3]); *rphenolmethyläther*, $C_7H_4OCl_4$, Smp. 64 bis 65°[4]); *rphenoläthyläther*, $C_8H_6OCl_4$, Smp. 59 bis 60°; *Phenyl-säureester des Tetrachlorphenols*, $C_{13}H_{16}O_2Cl_4N$, Smp. 141 bis)urch rauchende HNO_3 wird Tetrachlorphenol zu *Trichlor-* , $C_6HO_2Cl_3$, Smp. 169 bis 170°, oxydiert, welches sich durch *Trichlorhydrochinon*[6]), $C_6H_3O_2Cl_3$, Smp. 138°, red. läßt. Durch n von Tetrachlorphenol in Eisessiglsg. unter Erwärmen entsteht *rketotetrahydrobenzol*. *Pentachlorphenol*[7]), C_6HOCl_5, Smp. 190 bildet sich beim längeren Kochen einer Lsg. von Heptachlorhydrobenzol in verd. Aceton oder durch Kochen der eisessigsg. dieser Verb. mit Natriumacetat, es wird durch rauchende ı *Chloranil* übergeführt[8]). *Pentachlorphenolacetat*, Smp. 147 [9]); *Pentachlorphenolnatrium*[10]), C_6OCl_5Na, Smp. etwa 373°; *rphenolammonium*[10]), $C_6H_4ONCl_5$, Smp. 187 bis 188°, Zers.; *rphenolsilber*[11]), C_6OCl_5Ag; *Pentachlorphenoläthyläther*, $C_8H_5OCl_5$, bis 90°; *Pentachlorphenol-n-propyläther*, $C_9H_7OCl_5$, Smp. 49 *Pentachlorphenol-n-butyläther*, $C_{10}H_9OCl_5$, Sdp. etwa 343°, Smp. 16,5°; *Pentachlorphenolbenzyläther*, $C_{13}H_7OCl_5$, Smp. 167 bis *entachlorphenolbenzoat*, $C_{13}H_5O_2Cl_5$, Smp. 164 bis 165°, aus rphenol, Pyridin und Benzoylchlorid. Beim Chlorieren von rphenol in Eisessiglsg. entsteht *Oktochlorketotetrahydrobenzol*[12]), Smp. 106 bis 108°, wenn bei Zimmertemperatur, dagegen



---

3. f. 1894, S. 1619; Ber. 27, 549. — [2]) Vgl. JB. f. 1894, S. 1619; 49 (Anm.), Smp. 59° (Zincke u. Schaum). — [3]) Daselbst, Smp. ncke u. Schaum). — [4]) JB. f. 1890, S. 1176; Ann. chim. phys. 29 (Hugounenq). — [5]) JB. f. 1868, S. 463 (Stenhouse); f. 1894, er. 27, 549, Anm. (Zincke u. Schaum). — [6]) JB. f. 1849, S. 322; m. 69, 322 (Staedeler); JB. f. 1868, S. 463 (Stenhouse). — oc. chim. [3] 23, 822 (Barral u. Jambon). — [8]) JB. f. 1872, er. 5, 460 (Merz u. Weith). — [9]) JB. f. 1885, S. 1234; Ber. 18, er u. Wolff). — [10]) JB. f. 1872, S. 395; Ber. 5, 459 (Merz u. — [11]) JB. f. 1890, S. 1800; Ann. Chem. 261, 248 (Zincke u. n). — [12]) JB. f. 1894, S. 1619; Ber. 27, 551 (Zincke u. Schaum); 4, S. 1618 (Zincke u. Schaum).

Hexachlorketodihydrobenzol, C_6OCl_6, Smp. 108 bis 110°, w
Wasserbadtemperatur gearbeitet wird [1]).

Et. Barral. Chlorierung von Phenylcarbonat in Gegenw
Jod [2]). — *Neutrales p-Monochlorphenylcarbonat*, $CO(OC_6H_4Cl)_2$,
beim Sättigen einer Lsg. von Phenylcarbonat mit 5 Proz. J in C
Cl. Weiße, seideglänzende Nadeln, ll. in Bzl. und heißem, absol
Smp. 144 bis 145°. Leitet man in obige Lsg. nur 2 Atome Cl au
Carbonat, so entsteht neben dem neutralen das *gemischte C*
$CO(OC_6H_5)(OC_6H_4Cl)$, weiße Nadeln, Smp. 95 bis 96°, in P.Ä.
l. als das Dichlorderivat. Wird in geschmolzenes Phenylcarb
eingeleitet, so entstehen außer den beiden oben beschriebenen
derivaten, je nach der Höhe der Temperatur und der Rk.-Dauer
155°, bzw. bis zu 1 Monat): *Gemischtes p-Monochlorphenyldichlo*
carbonat, $CO(OC_6H_4Cl_{[1,4]})(OC_6H_3Cl_2)$, kleine, weiße Nadeln, Sm
Neutrales Dichlorphenylcarbonat, $CO(OC_6H_3Cl_2)_2$, kleine, weiße
Smp. der α-Verb. 122 bis 123°, der β-Verb. 88 bis 89°. *Ge*
Dichlorphenyltrichlorphenylcarbonat, $CO(OC_6H_3Cl_2)(OC_6H_2Cl_3$
feine, weiße Nadeln, Smp. 94°. *Neutrales Trichlorphenylc*
$CO(OC_6H_2Cl_{3[1,2,4,6]})_2$, feine, harte Nadeln, Smp. 153 bis 154°,
l. als die übrigen Chlorderivate.

Et. Barral. Chlorierung von Phenylcarbonat in Gegenw
Antimonchlorid [3]). — Leitet man in geschmolzenes *Phenylcarb*
5 Proz. $SbCl_3$ bei einer bis zu 200° ansteigenden Temperatur Cl
so geht die Chlorierung weiter als in Ggw. von J [4]), und man
außer den schon früher beschriebenen Chlorderivaten der Reih
Gemischtes Carbinol des Di- und Trichlorphenols, $CO(OC_6H_3Cl_2)(OC$
isomer mit dem früher [4]) beschriebenen, weiße Nädelchen, Sm
Trichlorphenylcarbonat [4]). *Gemischtes Tri- und Tetrachlorphenylc*
$CO(OC_6H_2Cl_{3[1,2,4,6]})(OC_6HCl_{4[1,2,3,4,6]})$, weiße Nädelchen, Smp.
176°. *Tetrachlorphenylcarbonat*, $CO(OC_6HCl_4)_2$, weiße Nädelche
155 bis 156°. Wird durch alkoh. KOH in *Tetrachlorphenol*,
$(OH)_{[1,2,3,4,6]}$, Smp. 67°, übergeführt. Entsteht auch aus Tet
phenol und $COCl_2$. *Gemischtes Tetra- und Pentachlorphenylc*
$CO(OC_6HCl_4)(OC_6Cl_5)$, weiße Nädelchen, Smp. 168 bis 169°.
chlorphenylcarbonat, $CO(OC_6Cl_5)_2$, kleine, weiße, durchscheinende
fast unl. in neutralen Lösungsmitteln, Smp. 258°, liefert mit alko
Pentachlorphenol, aus dem es durch $COCl_2$ synthetisch da
werden kann.

John Theodore Hewitt, James Kenner und Harr
Die Bromierung der Phenole [5]). — Bei der Bromierung des *Ph*
Eisessiglsg. wird durch Zusatz von H_2SO_4 die Rk. verzögert,
Ausbeute an *p-Bromphenol* vermehrt. Durch Zusatz von Na
wird die Ausbeute an p-Bromphenol vermindert. Setzt man n
1 Mol. Br zu, so wird in Ggw. von H_2SO_4 das erste Atom seh
das zweite langsamer und das dritte so langsam aufgenommen,
Methode zur Darst. von *2,4-Dibromphenol* geeignet ist. Man

---

[1]) Vgl. auch JB. f. 1895, S. 1611; Bull. soc. chim. [3] 13, 259 (
— [2]) Compt. rend. 138, 909—911. — [3]) Daselbst, S. 980—982. — [4])
vorangehende Referat. — [5]) Chem. Soc. J. 85, 1225—1230.

die Essigsäure zweckmäßig ganz weg und arbeitet in SO_4. *p-Bromphenylbenzoat*, $C_6H_5.CO.O.C_6H_4Br$, aus Kristalle, Smp. 101 bis 102°, scheidet sich aus alkalischer ns und ist zur Isolierung des p-Bromphenols geeignet. Bromierung von *Salicylsäure* in Eisessiglsg. wird durch SO_4 die Rk. sehr verlangsamt, hauptsächlich beim zweiten aß *5-Monobromsalicylsäure*, Smp. 161 bis 163°, auf diesem erhalten werden kann. Die analoge Darst. von *4-Mono-l* gelang dagegen nicht, auch mit nur 1 Mol. Br entsteht *phtol*. *Fa.*

ıard. Einwirkung von Magnesium und magnesium-erbindungen auf Bromphenetol[1]). — Das Einw.-Prod. von *phenetol* in Ggw. von wasserfreiem Ä. ist nicht existenz-zerfällt im Sinne der Gleichung: $C_6H_5O.CH_2.CH_2.MgBr$ $Br + C_2H_4$. Daneben entsteht eine geringe Menge *Butan-ier*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OC_6H_5$, Blättchen vom g-organische Verbb. wirken auf Bromphenetol verschieden gBr gibt Phenol und Amylalkohol, C_6H_5MgBr reagiert Bildung von *Phenyläthylphenyläther*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2$ 92°. Letzterer geht, im Rohr mit HBr und Eisessig *näres Phenyläthylbromid*, $C_6H_5.CH_2.CH_2Br$, über, $Sdp._{11}$ 17 bis 218° (Zers.). Letzteres bildet leicht eine Mg-Verb. *Styrol* und *Diphenylbutan*), welche sich durch CO_2 in *säure*, Smp. 48° (Ausbeute 50 Proz.) und durch gasförmigen *Phenyläthylalkohol*, $Sdp._{13}$ 102°, $Sdp._{750}$ 220°, umwandeln $.CH_2.MgCl$ gibt mit Bromphenetol Phenol, Benzylalkohol *nylpropylphenyläther*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$, $Sdp._{11}$ Das entsprechende *primäre Phenylpropylbromid* (Darst. 10°, liefert bei Einw. von CO_2 auf seine Mg-Verb. *Phenyl-* $_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, Smp. 47 bis 48°. *Fa.*

ans. Über ein neues Trijodphenol[2]). — Die Arbeit er-m vorigen Jahre in einer anderen Zeitschrift[3]). *Fa.*

echt. Über Isoform[4]). — Unter diesem Namen wird das ım benutzte *p-Jodoanisol*, das durch Oxydation von p-Jod-ı wird, von den Höchster Farbwerken in den Handel bildet silberglänzende Plättchen, zers. sich bei 225° unter schwer l. in kaltem W., leichter in heißem W. und verd. nl. hingegen in A. und Ä. Aus JK-Lsg. macht es Jod sich somit titrieren. Es kommt als Isoformpulver, Paste, Gaze zur Verwendung. Es hat sich als Dauerantiseptikum ns bewährt. *Tr.*

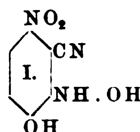
k. Isoform[5]). — *Isoform* ist ein Dauerantiseptikum, das Antiseptikum und Desodorans klinisch erprobt sein soll. *nisol*, $C_6H_4(OCH_3).JO_2$. Vf. bespricht die Eigenschaften itative Bestimmung des genannten Präparates. Letztere , daß die Jodoverb. aus einer mit Essigsäure angesäuerten

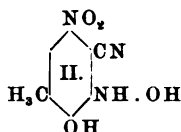
rend. 138, 1048—1050. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 130—133. end. 137, 1065—1067; JB. f. 1903, S. 1243. — [4]) Pharm. Zeitg. Apoth.-Zeitg. 19, 968.

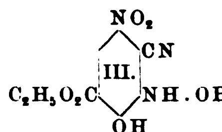
Jodkaliumlsg. Jod frei macht. Auf Grund seiner Untersuchung Vf. schließlich Vorschläge für das D. A. B., betreffend die Prüfu Isoforms.

B. Gossner. Kristallographische Untersuchung orga Halogenverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorp Cl, Br und J [1]). — Die folgenden Substanzen wurden kristallogr untersucht: *Chlorbromnitrophenol*, $C_6H_2(OH)(NO_2)(Br)(Cl)_{[1,2,4,}$ 112°, D. 2,111. *Dibromnitrophenol*, $C_6H_2(OH)(NO_2)Br_{2[1,2,4,6]}$ 117°, D. 2,434. *Jodbromnitrophenol*, $C_6H_2(OH)(NO_2)BrJ_{[1,2,4,}$ 104,2°, D. 2,645. Sie bilden eine Reihe mit direkter Isomorp monoklinen Systems.

W. Borsche und E. Böcker. Über die Konstitution d matischen Purpursäuren. V. Die Purpuratreaktion bei den 2,4- phenolen [2]). — Die drei Mononitrophenole reagieren nicht, von nitrophenolen reagieren nur die 2,4- und die 2,6-Verb. mit Cyan unter Purpuratbildung, welche demnach nur dann eintritt, wenn stens 2 NO_2-Gruppen im Phenolmol. vorhanden sind. Diese mü m-Stellung zueinander stehen; wenigstens eine muß dem Phen benachbart sein. Der Anzahl der zum OH o-ständigen NO_2-G entspricht die Zahl der in die Rk. eingreifenden Cyangruppen. freien Purpursäuren werden durch HCl oder HNO_3 sofort v durch verd. H_2SO_4 langsam zers., gegen verd. H_3PO_4 sind sie be sie können durch diese Säure unverändert isoliert werden. Ferr die Purpursäuren in äth. Lsg. viel widerstandsfähiger als in Zustande. Setzt man zu diesen Lsgg. der Purpursäuren in Ä. e Lsg. von NH_3, so fallen die kristallwasserfreien Ammoniumpu aus. Den Purpursäuren aus *2,4-Dinitrophenol*, *Dinitro-o-kre* *Dinitrosalicylsäureester* kommen die Konstitutionsformeln I, II und





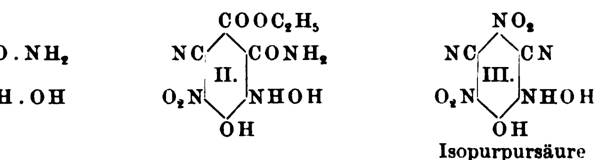


A. *2,4-Dinitrophenol und Cyankalium.* Wenn *3-Cyan-2-hydroxy* *4-nitrophenolkalium* (Kaliummetapurpurat), $C_7H_4O_4N_3K + 2H_2O$ verd. H_3PO_4 zers. und die Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt wird, so g freie *Metapurpursäure* in diesen über. Das aus dieser Lsg. abgesc *Ammoniummetapurpurat*, $C_7H_8O_4N_4$, ist ein roter, voluminöser schlag. Die Metapurpursäure kann auch durch CO_2 aus ihrem abgeschieden werden. *Baryummetapurpurat*, $C_7H_4O_4N_2.BaOH +$ dunkelrote Nädelchen. *3-Cyan-2-hydroxylamino-4-nitrophenol* *purpursäure)*, $C_7H_5O_4N_3$ (I), aus dem NH_4-Salze und eiskalt H_3PO_4, roter Niederschlag, zers. sich bei 92° unter Stickoxyden Beim Reduzieren von Dinitrophenol mit Cyankalium in alkoh. wäss. Lsg. entsteht als Nebenprod. *Dinitrooxybenzonitrilkalium.*

[1]) Zeitschr. Krist. 40, 78—85; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1697. — 37, 1843—1853; IV. Mitteilung siehe JB. f. 1903, S. 1361; Ber. 36,
[2]) Ber. 33, 2720.

und Cyankalium. *4-Cyanhydroxylamino-5-nitro-2-oxy-alium (Kalium-o-kresolpurpurat)*, $C_8H_6O_4N_3K$, aus Di-ınd Cyankalium in Wasserlsg. Beim Arbeiten in alkoh. als Nebenprod. *Dinitrooxytolunitrilkalium*, $C_8H_5O_5N_3$. *resolpurpurat*, $C_8H_6O_4N_3.NH_4$. *4-Cyan-3-hydroxylamino- - 1 - methylbenzol (o - Kresolpurpursäure)*, $C_8H_7O_4N_3$ (II), tes Pulver, zers. sich bei 180° unter Stickoxydentw. — *alicylsäureester und Cyankalium. Kaliumsalz des 4-Cyan-o-5-nitro-2-oxybenzoësäureäthylesters (Kaliumsalicylsäure-* $C_{10}H_8O_6N_3K$, aus Dinitrosalicylsäureäthylester und wäss.-alkoh. Lsg., feine, ziegelrote Nadeln. *Ammonium-purpurat*, $C_{10}H_8O_6N_3.NH_4$. *4-Cyan-3-hydroxylamino-nzoësäureäthylester*, $C_{10}H_9O_6N_3$ (III), aus dem K-Salz und wäss. H_3PO_4, amorphes orangegelbes Pulver, Nadeln aus 186°, zers. *Se.*

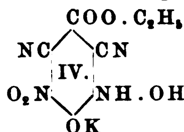
he und E. Böcker. Über die Konstitution der aroma-säuren. V. Die Purpuratreaktion bei den 2,6-Dinitro- Cyankalium wirkt auf 2,6-Dinitrophenole in ähnlicher 2,4-Dinitrophenole ein, der Verlauf der Rk. ist aber ärer Vorgänge etwas komplizierter. Die Purpursäuren resol und Dinitro-p-oxybenzoësäureester enthalten 1 Mol. e sie enthalten müßten, wenn die Rk. entsprechend der Dinitrophenolen verlaufen wäre. Es ist eine der ein-angruppen anscheinend sogleich zur Carbamidgruppe, rseift worden. Die beiden Cyangruppen in den 2,6-Di-purаten vermögen nicht mit derselben Leichtigkeit W. Den Purpursäuren aus *Dinitro-p-kresol*, *Dinitro-p-oxy-* und *Pikrinsäure* kommen die Konstitutionsformeln I,

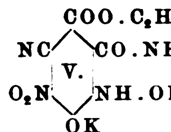


esol und Cyankalium. *2-Cyan-6-carbamido-5-hydroxyl- 4-oxy-1-methylbenzolkalium (Kalium-p-kresolpurpurat)*, us Dinitro-p-kresol und Cyankalium in wäss.-alkoh. Lsg. s Kristallpulver. *Ammonium-p-kresolpurpurat*, $C_9H_7O_5N_4$ resolpurpursäure und NH_3 in äth. Lsg. *2-Cyan-6-carb-xylamino-3-nitro-4-oxy-1-methylbenzol (p-Kresolpurpur-* N_4 (I), aus Kalium-p-kresolpurpurat und H_3PO_4, dunkel-r. *Methylhydroxylaminonitrooxyisophtalsäuremonamid*, us Kalium-p-kresolpurpurat und KOH entstehen feine -Salzes, $C_9H_9O_8N_3K_2$, hieraus durch H_3PO_4 das freie schwarze Kristalle. — B. *Dinitro-p-oxybenzoësäureäthyl-kalium.* *2,6-Dicyan-5-hydroxylamino-3-nitro-4-oxy-*

4388—4397; vgl. das vorstehende Referat.

1-carboxäthylbenzolkalium, $C_{11}H_7O_6N_4K$ (IV), entsteht au
ponenten in wäss.-alkoh. Lsg. bei 80° (kurze Einw.).





Das Rohprod. (ein goldgelber Brei) hat die Formel C_9H_7 (
es geht beim Umkristallisieren aus W. meistens in
Purpurat des Dinitro-p-oxybenzoësäureäthylesters (IV) ü
3-hydroxylamino-5-nitro-4-oxy-1-carboxäthyl-2-carbami
$C_{11}H_9O_7N_4K$ (V), aus seinen Komponenten bei 80° durch
Erwärmen erhältlich, ziegelrote Nadeln, ist aus dem „norm
(IV) durch partielle Verseifung einer Cyangruppe entstande
salz, $C_{11}H_{13}O_7N_5$. — C. *Pikrinsäure und Cyankalium.*
1,3-dinitro-5-hydroxylamino-4-oxybenzolkalium (Kaliu
$C_8H_2O_6N_5K$, aus Pikrinsäure und Cyankalium in alkoh.
30°. *Ammoniumisopurpurat*, $C_8H_2O_6N_5 . NH_4$, aus Isopu
NH_3 in äth. Lsg. *Dicyandinitrooxy-β-phenylhydroxylam*
säure), $C_8H_3O_6N_5$ (III). *2-Cyan-6-carbamido-1,3-dini*
amino-4-oxybenzolkalium, $C_8H_4O_7N_5K$, aus Pikrinsäure u
bei 50 bis 60°, enthält 1 Mol. W. mehr wie das norm
purpurat, aus dem es durch partielle Verseifung einer Cy
standen zu sein scheint.

Andrea Archetti. Chemische Wirkung des Lic
wässerige Lösung von Pikrinsäure bei Gegenwart von Br
Mitteilung [1]). — Nach dreimonatlicher Belichtung war
und Br (angewendet im Verhältnis 1 : 5) vollkommen
Es hinterblieb eine farblose, saure, wäss. Lsg. und ein g
Natur noch nicht aufgeklärt ist.

A. Frébault und J. Aloy. Beitrag zur Kenntnis
säure (Dinitroaminophenol [2]). — Neue bequeme Darste
Pikrinsäure wird in W. oder Methylalkohol gelöst und
und NH_3 eine Stunde lang gekocht, wobei die Fl. dur
Zusatz von NH_3 stets alkalisch zu halten ist. Das über
wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Essi
angesäuert, zur Trockene gebracht und mit sd. W. aufge
Filtrat liefert beim Erkalten schöne granatrote Kristalle
säure, Smp. 165°. Sie unterscheidet sich von der Pikrin
daß sie weder Peptone, noch Albumosen, Albumine, Alka
nicht explosiv ist. Mit NaOBr liefert sie wie die Pikr
pikrin, $CBr_3(NO_2)$. Die Lsgg. der Alkalisalze sind
werden beim Ansäuern grüngelb, die Pikraminsäure kann
wie Lackmus als *Indikator* dienen. Ferner kann sie zur *K*
Bestimmung des Kaliums Verwendung finden, indem ma
wäss. alkoh. Lsg. als Pikrat fällt und dieses mit Hilfe vo
Soda in das Pikramat überführt.

---

[1]) Boll. chim. farm. 42, 673—675; Ref. Chem. Centr.
[2]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 245—247.

aksma. Nitrierung des Oxymethyl(äthyl)chlor- und
ols-1, 3, 6 [1]). — *Bromdinitrobenzol-1, 3, 4*, erhalten durch
m-Bromnitrobenzols, gibt mit 1 Mol. $NaOCH_3$ in methyl-
ymethylbromnitrobenzol, $C_6H_3(OCH_3)Br(NO_2)_{[1,5,2]}$, farb-
ende Kristalle, Smp. 90°, mit 2 Moll. $NaOCH_3$ bei 150°
kannten *Nitroresorcindimethyläther - 1, 3, 4*, Smp. 74° [2]).
eht auch aus Oxymethylbromnitrobenzol und 1 Mol.
50°. Beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,52) geht das Oxy-
obenzol über in *Oxymethylbromdinitrobenzol* [3]), C_6H_2
$)_{2[1,3,4,6]}$, Blättchen vom Smp. 110°. Zum Konstitutions-
es mittels $NaOCH_3$ in den schon bekannten *Dinitro-
läther-1, 3, 4, 6*, Smp. 157°, übergeführt. Das Br-Atom
romdinitrobenzol ist sehr beweglich, in bekannter Weise
le Derivate dargestellt: *Dinitroanisidin*, $C_6H_2(OCH_3)$
$_{2,4,5]}$, Smp. 156°. *Oxymethylmethylamidodinitrobenzol*,
be Kristalle, Smp. 198°. *Oxymethyltrinitrophenylmethyl-*
$(OCH_3)(NO_2)_3[N(CH_3)(NO_2)]_{[1,2,4,6,5]}$, Smp. 98°, bereits
methyläthylamidodinitrobenzol, $C_9H_{11}O_5N_3$, Smp. 148°.
lodinitrobenzol - 1, 3, 4, 6, $C_{13}H_{11}O_5N_3$, gelbe Kristalle,
it HNO_3 (D. 1,52) + H_2SO_4 liefert das Oxymethylbrom-
ehe oben) *Oxymethylbromtrinitrobenzol*, $C_6H(OCH_3)Br$
, farblose Kristalle, Smp. 97°. Auch das *Oxymethyl-
-1, 3, 6* [4]) läßt sich mit HNO_3 (D. 1,52) weiter nitrieren
chlordinitrobenzol, $C_6H_2(OCH_3)Cl(NO_2)_{2[1,3,4,6]}$, farblose
ättchen, Smp. 105°. Wäss. alkoh. NaOH ersetzt das Cl
entsteht der schon bekannte *Dinitroresorcinmonomethyl-*
p. 110°. Aus Oxymethylchlordinitrobenzol und Na_2S
nethyltetranitrodiphenylsulfid, gelbe Kristalle, Smp. 204°,
Essigsäure. Nimmt man anstatt Na_2S Na_2S_2, so erhält
yltetranitrodiphenyldisulfid, Smp. 236° unter Schwärzung.
ornitrobenzol-1, 3, 6 [5]) gibt beim Nitrieren *Oxyäthylchlor-*
Smp. 112°, aus welchem in bekannter Weise gewonnen
roresorcindiäthyläther, Smp. 133°, bereits bekannt, und
dinitrobenzol, gelbe Kristalle vom Smp. 170°. *Fa.*

ksma. Nitrierung des symmetrischen Dinitroanisols [6]).
isol gibt beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,44) + H_2SO_4
$C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_{3[1,2,3,5]}$, hellgelbe Kristalle, Smp. 104°.
nethylalkoh. Lsg. mit $NaOCH_3$ behandelt, gibt *Dinitro-
nethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)_{2[1,2,3,5]}$, farblose Nadeln,
in geringer Menge das schon bekannte *Dinitroguajacol*,
adeln, Smp. 121°. Werden anstatt Methylalkohol und
lalkohol und $NaOC_2H_5$ angewendet, so entsteht *Oxy-
rinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_5)(NO_2)_{2[1,2,3,5]}$, Smp.
h. NH_3 liefert das Trinitroanisol *Dinitroanisidin*, C_6H_2
$NO_2)_{2[1,2,3,5]}$, gelbe Kristalle, Smp. 174°. Der Körper

v. chim. Pays-Bas 23, 119—124. — [2]) Die frühere Angabe
ec. trav. chim. Pays-Bas 21, 322), war ein Irrtum. — [3]) Vgl.
1875, S. 341. — [4]) Vgl. Blanksma, Rec. trav. chim. Pays-
[5]) Daselbst, S. 322. — [6]) Daselbst 23, 111—118.

existiert auch in einer roten Modifikation. Aus Trinitroani CH_3NH_2 und ebenso aus Dinitrobrenzcatechindimethyläther (s. CH_3NH_2 entsteht *Oxymethylmethylamidodinitrobenzol*, C_6H_2 $(NHCH_3)(NO_2)_{2[1,2,3,5]}$, rote Kristalle, Smp. 168°, durch HNO_3 in das bereits bekannte *Oxymethyldinitrophenylmethylnitramin* $(OCH_3)[N(NO_2)CH_3](NO_2)_{2[1,2,3,5]}$, vom Smp. 118° überführba nitroanisol und $C_2H_5NH_2$ liefern *Oxymethyläthylamidodinit* $C_9H_{11}O_5N_3$, Smp. 123°, dieses und HNO_3: *Oxymethyldinitrophe nitramin*, $C_9H_{10}O_7N_4$, Smp. 67°; Trinitroanisol und Anilin: *Ox anilidodinitrobenzol*, $C_{13}H_{11}O_5N_3$, hellgelbe Kristalle, Smp. 15 nitroanisol und Na_2S: *Dioxymethyltetranitrodiphenylsulfid*, $[C_6H_2$ $(NO_2)_2]_2S$, gelbe Kristalle, wl. in A., Smp. 270°. Dinitrobrenzc dimethyläther gibt mit HNO_3 (D. 1,44) *Trinitrobrenzcatechind äther*, $C_6H(OCH_3)_2(NO_2)_3$, große, gelbe, rhombische Kristalle, i mit dem bereits bekannten *Trinitroveratrol*. Behandelt man T anisol oder s-Dinitroanisol mit HNO_3 (D. 1,52) + H_2SO_4, so *Tetranitroanisol*, $C_6H(OCH_3)(NO_2)_{4[1,2,3,5,6]}$, in zwei verschieden fikationen: kleine, warzenförmige Kristalle vom Smp. 154° oder Nadeln vom Smp. 112°. Die letzteren gehen durch Umkrista aus Bzl. in die ersteren über, wobei sie zunächst 1 Mol. Krista enthalten, das sie bei 100° verlieren. Beide Modifikationen lie selben Derivate: mit $NaOCH_3$ *Dinitrophloroglucintrimethyläth* $(OCH_3)_3(NO_2)_{2[1,3,5,2,6]}$, hellgelbe, am Licht braun werdende Smp. 165°, mit Anilin *Oxymethyldianilidodinitrobenzol*, $C_{19}H$ gelbe oder orangerote Kristalle, wl. in A., Smp. 234°. Der phloroglucintrimethyläther (s. o.) ist identisch mit einem sc Loring Jackson aus s-Tribromdinitrobenzol und $NaOCH_3$ darg und irrtümlicherweise als *Dinitroresorcindimethyläther* (Smp. 1 gesprochenen Körper.

Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., in Laden Baden. Verfahren zur Herstellung von m-Kresol aus Rohkresol. Nr. 152652][1]). — Man versetzt Rohkresol mit so viel Kalk, Bildung basischer Kresolsalze ausgeschlossen ist, und zerlegt geschiedene *m-Kresol-Calcium* mit einer Säure.

Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., in Laden Baden. Verfahren zur Trennung von m- und p-Kresol. [Nr. 148703][2]). — Das *m-Rohkresol* wird mit event. pyrosulfat Natriumsulfat bei 100 bis 110° behandelt und das gewonnene salz der m-Sulfosäure von dem unveränderten *p-Kresol* getrenn

Carl Arnold und Georg Werner. Zur Lysolanalyse[3]) haben nach ihrer früher veröffentlichten Methode[4]) zur Lysolunter das neue Desinfektionsmittel *β-Lysol* untersucht, erhielten hier bedeutenden Gehalt an Neutralölen und haben deshalb ihre Methode einer Nachprüfung unterzogen, nachdem sich erwies daß das zur Bereitung des Präparates benutzte Kresol völlig Neutralölen war. Sie schlagen daher vor, bei der Untersuch β-Lysol und Liq. Cresoli sap. bei der Dest. unter vermindertem D

[1]) Patentbl. 25, 1088. — [2]) Daselbst, S. 356. — [3]) Apoth.-Zeitg. — [4]) JB. f. 1903, S. 1246.

ır nicht über 200°, bei der Dest. von Lysol die Temperatur)5° zu steigern, d. h. die Dest. abzubrechen, sobald im weiße Dämpfe sich bilden, da sonst Kohlenwasserstoffe als der Kaliseife entstehen. Es wird hierdurch die Bildung asserstoffen vermieden, während Kresol bis auf geringe geht. Es werden einige Analysen angeführt; Vff. halten einer Prüfungsvorschrift des Kresolgehaltes im Liq. Cresoli A. B. für nötig, da manche offizinelle Kresolseifenlsgg. weit 0 Proz. Kresol enthielten. *Tr.*

hmatolla. Zur Lysolanalyse [1]). — Bezugnehmend auf rbeit teilt Vf. mit, daß die genaue Bestimmung des *Kresols* Dest. aus der Kresolseifenlsg. undurchführbar sei, da der Seife Kohlenwasserstoffe sich bilden und bei Ggw. ife ein beträchtlicher Teil Kresol zurückbleibt. Vom Vf. Mitteilung an der oben genannten Bestimmungsmethode noch Kritik geübt. *Tr.*

chmatolla. Zur Wertbestimmung von Kresolseifen- – Das neue vom Vf. angegebene Verfahren besteht darin, olgehalt aus der Menge und D. der durch verd. H_2SO_4 en Kresolfettsäurelsg. berechnet wird. Da die D. des 1, die der Fettsäuren weit unter 1 ist, so läßt sich unter ung gewisser Einzelheiten dies leicht bewerkstelligen. Zur ziemlich umständlicher Berechnungen hat Vf. eine Tabelle e über den Kresolgehalt Aufschluß gibt. Die Zahlen beziehen chtsprozente wasser- und kohlenwasserstofffreien Kresols schiedenen Kresolfettsäuregemisch. Zur Prüfung schüttelt erd. H_2SO_4 mit 100 g Kresolseifenlsg. und läßt 1 Stde. ab- ssen dann 73 ccm Kresolfettsäureschicht sich ausscheiden, Filtrieren eine D. von mindestens 1,004 zeigen, das ent- Kresol in 100 g Kresolseifenlsg. Vf. gibt dann noch eine he Aufschluß über die Reinheit des verwendeten Kresols und verweist darauf, daß bei obigem Präparat die Seife chungen unterliegen kann; man sollte deshalb an die mung immer eine Prüfung auf Reinheit des Liquor an- *Tr.*

rnold und Georg Werner. Zur Kresolbestimmung im i saponati. [3]). — Vff. berichten über Kontrollbestimmungen, rer früher veröffentlichten Methode zur Kresolbestimmung iedenen Kresolseifenlsgg. ausgeführt haben, um die gegen eit dieser Methode von anderer Seite gemachten Einwände . Auf Grund ihrer Versuche kommen sie zu der Ansicht, echnisches Präparat eine einfachere und genauere Methode cht werden kann. *Tr.*

ijkman. Über die Einwirkung von Zinkchlorid auf n Phenolen. I. Über Acetokresole [4]). — Läßt man ein *m-Kresol*, Acetylchlorid und $ZnCl_2$ mehrere Wochen bei

-Zeitg. 19, 645, 952. — [2]) Daselbst, S. 815; vgl. auch JB. f. 1903, Apoth.-Zeitg. 19, 907—908. — [4]) Chem. Weekblad 1, 453—461; ntr. 75, I, 1597.

gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht das primär gebilde *acetat*, $C_6H_4(CH_3)(OCOCH_3)_{[1,3]}$, über in *p-Aceto-m-kresol*, C_6 $(CH_3)(OH)_{[1,2,4]}$. Weiße, geruchlose Kristalle, Smp. 128°, geben mit alkoh. $FeCl_3$ keine Färbung. *Methyläther*, Smp. 150°, Sdp.$_{759}$ 268°, D.^{15,7} 1,0867, $n_\alpha^{15,7}$ 1,5503. *Äthyläther* Sdp.$_{18}$ 155°, Sdp.$_{81}$ 195°, D.^{77,6} 1,0034, $n_\alpha^{77,6}$ 1,51242. E sowie auch das p-Aceto-m-kresol selbst liefern keine Oxime man das Gemisch von m-Kresol, Acetylchlorid und $ZnCl$ bzw. 3 Tle.) 6 Stdn. auf 140 bis 160°, so entsteht *o-Acet* $C_6H_3(COCH_3)(OH)(CH_3)_{[1,2,4]}$. Durchsichtige, kreosotarti Kristalle, Smp. 21°, Sdp.$_7$ 103°, Sdp.$_{20}$ 126°, Sdp.$_{760}$ 245°, D $n_\alpha^{13,1}$ 1,5527, geben mit alkoh. $FeCl_3$ eine dunkelviolett *Oxim*, Smp. 103°. *Methyläther*, $C_{10}H_{12}O_2$, Smp. 37,2°, S D.^{78,1} 1,0154, $n_\alpha^{78,1}$ 1,50933. *Oxim des Methyläthers*, farbl Smp. 136°. *Äthyläther*, Smp. 71°, Sdp.$_{10}$ 140°, D.^{78,8} 0,9865, n *Oxim des Äthyläthers*, Smp. 132°. — Die 4 oben erwähnten bei der Oxydation mit alkalischem $KMnO_4$ (2 Moll.) subst thylphenylglyoxylsäuren, und zwar, der obigen Reihen *2-Methyl-4-methoxyphenylglyoxylsäure*, $C_6H_3(CO.C$ $(OCH_3)_{[1,2,4]}$, Smp. 85°. *2-Methyl-4-äthoxyphenylglyoxyl* 78°. *2-Methoxy-4-methylphenylglyoxylsäure*, $C_6H_3(CO.CO$ $(CH_3)_{[1,2,4]}$, Smp. 101°. *2-Äthoxy-4-methylphenylglyoxylsäure* Die obigen Smpp. gelten für die aus Bzl. erhaltenen Kristal zuerst genannten Säuren kristallisieren außerdem aus W. o mit 1 Mol. H_2O. In essigsaurer Lsg. lassen sich die obigen säuren durch $KMnO_4$ bzw. MnO_2 zu den entsprechenden T weiter oxydieren, nämlich zu *p-Methoxy-o-toluylsäure*, C_6 $(CH_3)(OCH_3)_{[1,2,4]}$, Smp. 176°, *p-Äthoxy-o-toluylsäure*, *o-Methoxy-p-toluylsäure*, $C_6H_3(COOH)(OCH_3)(CH_3)_{[1,2,4]}$, *o-Äthoxy-p-toluylsäure*, Smp. 78,5° [1]). Endlich liefern die säuren bei der Oxydation mit überschüssigem H_2O_2 *4-M* *säure*, Smp. 167°, bzw. *4-Äthoxyphtalsäure*, Smp. 163°, bzw. *terephtalsäure*, $C_6H_3(COOH)_2(OCH_3)_{[1,4,2]}$, Smp. 281°, bzw *terephtalsäure*, Smp. 163°. — *Resorcin* gibt mit Acetylchlori *Monoacetoresorcin*, $C_6H_3(COCH_3)(OH)_{2[1,2,4]}$, sowie *Dia* $C_6H_2(CO.CH_3)_2(OH)_{2[1,5,2,4]}$, *Thymol* liefert nur *p-Acetoth* $(COCH_3)(CH_3)(OH)(C_3H_7)_{[1,2,4,5]}$.

Gellert Alleman. Weitere Untersuchungen über p- niumsulfat und über die Einwirkung von Schwefelsäure au methyläther [2]). — Die Arbeit ist teilweise eine Fortsetzung von Chamberlain [3]). Zunächst wird die Darst. von *p-Tolu* *sulfat* aus *p-Toluol* in methylalkoh. Lsg., H_2SO_4 und nitros bei 0° eingehend beschrieben. Die Verb. bildet im reinen Z farblose Prismen und ist trocken ziemlich beständig. Da die unmittelbar erhaltene methylalkoh. Lsg. schon bei g

---

[1]) Paternò und Canzoneri, JB. f. 1879, S. 519, geben an. — [2]) Amer. Chem. J. 31, 24—45. — [3]) Daselbst 19, 531; S. 2689.

.n, sich zu sers., bei 60° ist die Zers. eine sehr rasche. Als
ıtsteht *p-Kresolmethyläther (p-Methoxytoluol)*, $C_6H_4(CH_3)$
ı Form eines Öles vom Sdp. 174 bis 176° (Chamberlain[1])
ı). Die höher sd. Anteile erwiesen sich als Nitroprodd.,
urch Sn und HCl zu p-Kresolmethyläther red. ließen. Aus
ionsrückstand ließen sich durch P.Ä. gelbe Nadeln vom
79° isolieren, wahrscheinlich *Dinitro-p-kresol*, $C_6H_2(CH_3)$
$_{,4,3,5]}$. Beim Erhitzen mit der dreifachen Menge H_2SO_4
serbade geht der Methyläther über in *p-Methoxy-m-toluol-*
$H_3(CH_3)(SO_3H)(OCH_3)_{[1,3,4]}$, farblose, lange Prismen,
108°, sll. in W. (2 : 1), fast unl. in Ä., Bzl., P.Ä., l. in A.
ceton. *Ba-Salz*, weiß, nicht kristallisiert zu erhalten, ll.
A. *K-Salz*, ($2H_2O$), farblose Nadeln oder Prismen, in
er l. als alle anderen Salze, unl. in A. *Ca-Salz*, aus A.
$^1/_2$ Moll. C_2H_5OH, aus W. Prismen mit 12 Moll. H_2O.
$_2O$), rötliche Prismen. *Cu-Salz*, ($6^1/_2H_2O$), hellblaue Na-
z, ($6^1/_2H_2O$), farblose Prismen. *Pb-Salz*, ($3H_2O$), farb-
— Beim Schmelzen mit KOH (180 bis 200°) liefert die
-toluolsulfosäure das *K-Salz* der *p-Hydroxy-m-toluolsulfo-*
$H_3)(SO_3K)(OH)_{[1,3,4]} + 2H_2O$, farblose, orthorhombische
reuzförmigen, staurolitähnlichen Zwillingskristallen. Wird
ı bei höherer Temperatur fortgesetzt, so entsteht wahr-
mobrenzcatechin. — *Chlorid* der *p-Methoxy-m-toluolsulfo-*
$CH_3)(SO_2Cl)(OCH_3)$, farblose, durchscheinende Platten,
84°, l. in Ä. und Aceton. *Amid*, farblose Nadeln, wl. in
Alkohol, gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *p-Methoxy-*
nzoësäure, $C_6H_3(COOH)(SO_2NH_2)(OCH_3)_{[1,3,4]}$, Nadeln
Smp. 276 bis 277°, l. in W. und A. Die Salze kristalli-
in Nadeln, in A. sind sie unl. *Na-Salz*, $3H_2O$; *K-Salz*,
-Salz, $5H_2O$; *Ba-Salz*, $4^1/_2H_2O$; *Mg-Salz*, $10^1/_2$ bzw.
orsichtigem Schmelzen mit KOH ersetzt auch die p-Meth-
inbenzoësäure die OCH_3- durch die OH-Gruppe und liefert
-sulfaminbenzoësäure, $C_6H_3(COOH)(SO_2NH_2)(OH)$, farb-
Smp. 258°, l. in A., in W. leichter l. als die Methoxyverb.
H_2O), weiße Nadeln, ll. in W., unl. in A. *Ba-Salz*,
eiße Büschel, ll. in W., unl. in A. Bei höherer Temperatur
schmolzen, geht die p-Methoxy-m-sulfaminbenzoësäure in
iure, $C_6H_3(COOH)(OH)_{2\,[1,3,4]}$, über, ein Beweis für die
r vorstehenden Formeln. *Fa.*

Murmann. m-Trinitrokresol[2]). — Der Smp. der reinen
hrmals aus W. und Chlf. umkristallisiert) liegt nicht bei
bei 109,5°. *Fa.*

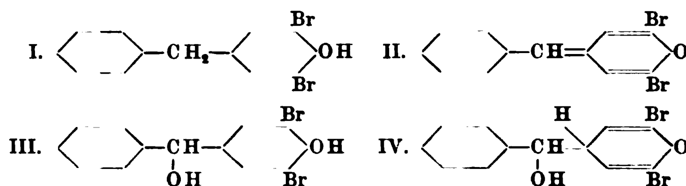
d Knecht und Eva Hibbert. Über das symmetrische
ol[3]). — *Symmetrisches Trinitroxylenol*, $C_8H_7N_3O_7$, ent-
Xylenol durch Nitrieren mit Schwefelsäure-Salpetersäure.
Eingießen des Reaktionsprod. in kaltes W. abscheidende
r wird in viel kochendem W. gelöst, das in KCl-Lsg.

Chem. J. 19, 531; JB. f. 1897, S. 2689. — [2]) Österr. Chemiker-
ef. Chem. Centr. 75, II, 436. — [3]) Ber. 37, 3477—3479.

schwer l. *Kaliumsalz*, $C_8H_6KN_3O_7$, durch Zusatz von KCl in Kristallen abgeschieden und durch kochende verd. HCl zers. D *nitroxylenol* kristallisiert aus W. in strohgelben, nadelförmigen Kr Smp. 108°. — Als Nebenprod. entsteht *Dinitroxylenolsulfosäure K-Salz*, $C_6(OH)(SO_3K)(CH_3)_2(NO_2)_2$, sich aus verd. A. in butte Kristallnadeln abscheidet.

Edmund Knecht. Über das symmetrische Trinitroxylen Das symmetrische *Trinitroxylenol*[2]) (Smp. 108°) ist bereits frü J. J. Blanksma[3]) durch Nitrieren von s-Xylenol mit HNO_3 (I dargestellt worden, Smp. 104°.

Th. Zincke und W. Walter. Über die Einwirkung vo auf p-Oxydiphenylmethan[4]). — Aus dem *p-Oxydiphenylmethan*[5] sich ein Di-, ein Tri- und ein Pentabromderivat darstellen, das D in glatter Rk., die beiden anderen unter gleichzeitiger Bildu Pseudobromiden. — *Dibrom-p-oxydiphenylmethan* (I), $C_{13}H_{10}Br$ steht durch Einw. von etwas mehr als der berechneten Menge die abgekühlte Lsg. der Oxyverb. in 5 Tln. Chlf.



Schöne, farblose Nadeln vom Smp. 44° oder derbere, rhombis stalle vom Smp. 57° aus Benzin. Letztere Form ist die bestä die selten erhaltenen Nadeln gehen beim Aufbewahren in di schm. Form über. *Acetylverb.*, $C_{15}H_{12}Br_2O_2$, Prismen, Smp. 53 *brom-p-oxydiphenylmethan*, $C_{13}H_9Br_3O$, aus der Oxyverb. u schüssigem Br bei kurzer Einw., feine weiße Nädelchen aus Benzin, Smp. 88°. *Acetylverb.*, $C_{15}H_{11}Br_3O_2$, weiße Warzen, Sm *Pentabrom-p-oxydiphenylmethan*, $C_{13}H_7Br_5O$, aus der Oxyverb. u schüssigem Br bei längerer Einw., weiße, seideglänzende Nädelc Eisessig, Smp. 146 bis 147°. — Wird Dibromoxydiphenylmetha 5 bis 6 Tln. Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die berechnete Menge Br zugegeben, im Rohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt, das Reakti mit Benzin gemischt und mit W. durchgeschüttelt, so entste *zylidendibromchinon* (II), $C_{13}H_8Br_2O$, H_2O, ein intensiv gelbes, kristallinisches Pulver, aus Bzl. umkristallisiert kleine undeutli ställchen, erweicht bei etwa 135 bis 136°. Aus diesem Chinon leicht der zugehörige Phenolalkohol — das Wasseradditions *Dibrom-p-oxydiphenylcarbinol* (III), $C_{13}H_{10}Br_2O_2$, durch Ei Sodalsg. oder verd. Alkali, sodann durch Behandlung des Chi $SnCl_2$ oder $SnBr_2$ in Acetonlsg., ferner beim Kochen des Chi Eisessig und Natriumacetat oder mit Methylalkohol. Das (

[1]) Ber. 37, 4193. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) R chim. Pays-Bas 20, 422. — [4]) Ann. Chem. 334, 367—385. — [5]) Vg 1872, S. 405 (Paternòs Benzylphenol).

urze, weiße Nadeln, schm. bei 164 bis 165° unter Gelbfärbung. serhaltige Chinon (II) geht bei tropfenweisem Zusatz von konz. seiner kalten Lsg. in Aceton oder Ä. in die *Chinonform des Di-xydiphenylcarbinols* (IV), $C_{13}H_{10}Br_2O_2$, über. Weiße, undeut-istallblättchen, bei 137 bis 138° erweichend, einige Grade höher asentw. schm. Beim Umkristallisieren aus HCl-haltigem Bzl. Verb. in das Carbinol vom Smp. 164° über. — *Dibrom-p-oxy-methoxymethan*, $C_{14}H_{12}Br_2O_2$, bildet sich beim Stehenlassen des (II) mit einer Mischung von 3 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. mit 100 Proz. Monohydrat). Derbe, weiße Kristalle aus Benzin, 6°. *Acetylverb.*, weiße Nadeln, Smp. 97°. — *Dibrom-p-oxy-acetoxymethan*, $C_{15}H_{12}Br_2O_3$, läßt sich aus dem Chinon (II), isessig und 1 Vol. konz. H_2SO_4 oder aus der *chinoiden Form inols* (IV) durch mehrstündiges Zusammenbringen mit Eisessig zes Kochen erhalten. Schöne, glänzende Nadeln aus verd. Essig-hm. bei 115° unter Gelbfärbung. Gibt heim Kochen mit Essig-ydrid und Natriumacetat die *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{14}Br_2O_4$, kleine, gebildete, glänzende Prismen von monoklinem Habitus aus A. Bzl., Smp. 109°. — Wird Benzylidendibromchinon (0,5 g) mit HJ (2 ccm) übergossen, 5 ccm Eisessig zugesetzt, kurze Zeit und mit W. ausgefällt, so erfolgt Reduktion zum *Dibrom-p-nylmethan* unter Bildung der höher (bei 56°) schm. Modifikation schönen, gut ausgebildeten Kristallen. *Se.*

Verley in Neuilly-sur-Seine. Verfahren zur Darstellung von henolalkyläthern. [D. R.-P. Nr. 154654][1]). — Durch Einw. von anisol oder dessen Homologen in äth. Lsg. auf Mg erhält man he Metallverbb.: $C_6H_4(OCH_3)Mg.Hal$ (Hal = J, Br, Cl). Läßt diese organischen Metallverbb. Allylhalogen einwirken, so ent-*Allylanisol*, $C_6H_4(OCH_3)MgBr + BrCH_2.CH:CH_2 = MgBr_2$ $(OCH_3)CH_2.CH:CH_2$. Die *p-Allylphenolalkyläther* werden Kochen mit alkoh. Kali in die entsprechenden Propenylverbb., ethol, übergeführt. *Oett.*

hal und Tiffeneau. Über einige Phenoläther mit der Pseudo-e, $R.C(CH_3):CH_2$[2]). — Bei Darst. tertiärer Alkohole, R.C $H_3)_2$, aus den entsprechenden Estern und Methylmagnesiumjodid: $C_2H_5 + 2JMgCH_3 = R.C(CH_3)_2OMgJ + JMgOC_2H_5$, ent-ie oben genannten Phenoläther als Nebenprodd. Die betreffende aber nicht, wie früher[3]) angegeben wurde: $R.C(CH_3)_2OMgJ$ $OH + R.C(CH_3):CH_2$, sondern: $R.C(CH_3)_2OMgJ + JMgCH_3$ $_2 + MgO + CH_4 + R.C(CH_3):CH_2$. In der Tat ist bei An-g eines Überschusses von $JMgCH_3$ die Ausbeute an den Pseudo-rn eine viel bessere. Ihre physikalischen Konstanten liegen denjenigen der isomeren Allyl- und Isoallylderivate. *o-Pseudo-ol*, Sdp. 198 bis 199°, $D.^{21}$ 0,983, n_D 1,5315. *m-Pseudoallyl-* Sdp. 215 bis 216°, $D.^{0}$ 1,009, n_D 1,5417. *p-Pseudoallylanisol*, 2°, Smp. 32°, n_D 1,5423. *Pseudoallylguajacol*, Sdp. 257 bis ^{15} 1,0832, n_D 1,5595. *Pseudoallylveratrol*, Sdp. 253 bis 254°,

---

[1]) Patentbl. 25, 1646. — [2]) Compt. rend. 139, 139—141. — [3]) Vgl. da-2, 482.

D.[15] 1,051, n_D 1,5560. *Pseudoallylmethylenbrenzcatechin*, Sdp. 23 239°, D^{15} 1,124, n_D 1,5619. I

Tiffeneau. Synthese des Estragols und anderer aromati Derivate mit ungesättigter Seitenkette [1]). — *Allylbromid* reagier C_6H_5MgBr schon in der Kälte unter Bildung von *Allylbenzol*, Sdp bis 157°, D.[15] 0,9012, n_D 1,5143. Analog läßt sich *Estragol* aus C_3 und *p-Anisylmagnesiumbromid* gewinnen, Sdp. 215 bis 216°, D.[15] 0,9 n_D 1,5236. Dagegen reagiert *ω-Bromstyrol* mit CH_3MgJ in äth. erst, wenn nach Verjagung des Ä. der Rückstand im Vakuum wird; es entsteht in geringer Ausbeute *Phenylpropylen*, $C_6H_5 . CH$ $. CH_3$, Sdp. 174 bis 175°. Ebenso entsteht *Methylstilben*, $C_6H_5 . C($ $:CH . C_6H_5$, aus C_6H_5MgBr und $C_6H_5 . C(CH_3)(OMgBr) . CH_2Cl$ wenn der Ä. entfernt und der Rückstand einige Zeit auf 120 bis erhitzt wird. I

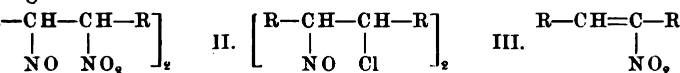
Paul Hoering. Zur Kenntnis des Anethols [2]). — Reines Fenchelöl gewonnenes *Anethol* wurde durch Bromieren in Monob anetholdibromid [Smp. 112,5°] [3]) und dieses in *1-β-Brompropa 4-methoxy-3-brombenzol*, $C_6H_3(OCH_3)_{[4]}Br_{[3]}(CO . CHBr . CH_3)_{[1]}$ (99°), übergeführt. Dieses gebromte Keton liefert, mit Chromsäure Eisessig oxydiert, *Monobromanissäure*, $CH_3(COOH)_{[1]}Br_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$ bei Einw. von Kaliumacetat, bzw. Kaliumbenzoat in alkoh. Lsg. *1-β- oxypropanoyl-4-methoxy-3-brombenzol*, $C_6H_3[CO . CH(C_2H_3O_2)C$ $Br_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$, Smp. 87°, bzw. *1-β-Benzoyloxypropanoyl-4-met 3-brombenzol*, $C_6H_3[CO . CH(C_7H_5O_2)CH_3]_{[1]}$, $Br_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$, Smp. Aus dem gebromten Keton entsteht bei Oxydation mit konz. HNO *1-β-Brompropanoyl-3-brom-4-methoxynitrobenzol*, $C_{10}H_9O_4NBr_2$, Na Smp. 92°, dagegen wird Monobromanetholdibromid durch konz. H auffallenderweise zu *1-β-Brompropanoyl-4-methoxy-3,5-dibromb* $C_6H_2(CO . CHBr . CH_3)_{[1]}Br_{2[3,5]}(OCH_3)_{[4]}$, Smp. 101°, oxydiert, we bei Einw. von Chromsäure *Dibromanissäure* liefert. Dibromaneth bromid läßt sich durch HNO_3 (D. 1,52) direkt in *2,6-Dibrom-4- anisol* (Smp. 123°) überführen. Wenn Anethol direkt in Br eingetr wird, so entsteht neben einem Pseudoketobromid (s. unten) das *Dib anetholdibromid*, $C_{10}H_{12}OBr_2$, Smp. 101,5°, in guter Ausbeute. D Tetrabromid wird durch A. nicht verändert, liefert aber bei Behand mit Natriumäthylat das *1-β-Brompropenyl-4-methoxy-3,5-dibromb* $C_6H_2(CH{=}CBr{-}CH_3)_{[1]}$, $Br_{2[3,5]}$, $(OCH_3)_{[4]}$, Smp. 58°, welches 2 Atome Br aufnimmt und in *Tribrompropyl-4-methoxy-3,5-dib benzol*, $C_9H_6(OCH_3)Br_5$, Smp. 92°, übergeht. Die aus A. umkris sierte 1-β-Brompropenylverb. vom Smp. 58° geht nach einiger durch Sauerstoffaufnahme in das entsprechende Keton, das ober wähnte *1-β-Brompropanoyl-4-methoxy-3,5-dibrombenzol*, Smp. über, wobei BrH als Katalysator dienen kann. Die Verb. zeigt s Luminescenz. Durch Chromsäure in Eisessiglsg. wird die 1-β-B propenylverb. zu *Dibromanissäure*, Smp. 207°, oxydiert, durch l von 2 Moll. Natriumäthylat wird sie nicht verändert. Bei der mierung des Anethols durch überschüssiges Br entsteht neben Dib

[1]) Compt. rend. **139**, 481—482. — [2]) Ber. **37**, 1542—1560. — [3]) und Gärtner (JB. f. 1896, S. 1138; Ber. **29**, 344) fanden 108°.

dibromid durch Abspaltung der Methylgruppe ein Pseudoketo-, das *Pseudotetrabrompropylphenol*, $C_9H_8Br_4O$, Smp. 112 bis 113°, sich auch aus dem Dibromanetholdibromid durch Erwärmen sättigter Bromwasserstoff-Eisessiglsg. auf 100° darstellen läßt und längeren Erwärmen mit überschüssigem Bleiacetat und Eisessig ° das *Pseudo-p-bromacetoxypropyldibromphenol*, $C_{11}H_{11}O_3Br_3$, 07 bis 108°, liefert. *Se.*

rnst Schmidt. Über Anetholnitrosochlorid [1]). — Bekanntlich sich Verbb. mit der Propenyl- bzw. Allylgruppe durch ihr Verhalten N_2O_3 differenzieren. Vf. sucht nun die Frage zu entscheiden, Cl auch eine Unterscheidung dieser beiden Gruppen ermöglicht. st wurde festgestellt, ob die durch direkte Einw. von NOCl ten Additionsprodd. mit den Prodd. identisch sind, die man nach ekannten Wallachschen Verfahren mit $NOOC_5H_{11}$ und HCl Bei dem *Anethol* erwiesen sich die nach beiden Methoden be- Prodd. als identisch. Auch die aus den Nitrosochloriden be- Piperidinverbb. waren in beiden Fällen identisch. In der nsfähigkeit der Propenyl- und der Allylgruppe gegen NOCl ließ ähnlicher Unterschied auffinden wie in dem Verhalten gegen jedoch scheinen sich bei den Propenylverbb. die Nitrite mit r Leichtigkeit zu bilden als die Nitrosochloride. *Tr.*

Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. handlung. Über die Additionsprodukte von N_2O_3 und von NOCl esättigte Verbindungen [2]). — Vf. untersucht das Verhalten der und Nitrosochloride des *Anethols*, *Isosafrols* und *Isoeugenols*. In nstimmung mit Wieland gibt er den beiden Körperklassen die n I bzw. II. Mit alkoh. Kali geben die Nitrite gelbe Verbb., denen Gegensatz zu seinen früheren Arbeiten die Formel III zuschreibt.



nethol und HNO_2 entsteht in der Kälte *Anetholnitrit*, Smp. 121°. Körper gibt mit alkoh. Kali oder mit Natriummethylat oder auch etylchlorid *β-Nitroanethol*, gelbe Nadeln, Smp. 47°. Durch Be- mit Hydroxylaminchlorhydrat und Na_2CO_3 erhält man daraus *loxim*, Smp. 61°. Reduziert man den Nitrokörper mit Zn-Staub so resultiert das Oxim $C_6H_4-(OCH_3)CH_2-C(=NOH)CH_3$, Smp. 66°. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 123 bis 124°. Das Oxim hr leicht, besonders unter dem Einfluß von Säuren, in das Keton $CH_3)CH_2-CO-CH_3$ über, ein farbloses Öl, $D.^{20}$ 1,07, n_D^{20} 1,5253. micarbazon schmilzt bei 175°. Das Keton liefert bei der Oxy- mit Brom Anisylessigsäure. Das schon von anderen Forschern ne *Anetholnitrosochlorid* gibt beim Erwärmen mit Eisessig oder it Alkohol Anisaldehyd, beim Behandeln mit Natriummethylat m, Smp. 48 bis 49°; Chlorhydrat, Smp. 125°. Mit verd. H_2SO_4 man daraus das Keton $C_6H_4-(OCH_3)CO-CH(OCH_3)-CH_3$, eine l., das Semicarbazon, Smp. 191°. Ganz entsprechende Körper nan in der Isosafrol- und Methylisoeugenolreihe darstellen. Das

---

Apoth.-Zeitg. 19, 655—656. — [2]) Ann. Chem. 332, 305—336.

Isosafrol kann zunächst in das *Isosafrolnitrit* übergeführt werd dieses in das *β-Nitroisosafrol*, gelbe Kristalle, Smp. 98°. Dies gi Erwärmen mit alkoh. Lsgg. *Piperonaloxim*, Smp. 111°. Aus dem körper entsteht durch Reduktion das Ketoxim, Smp. 86 bis 8 daraus das flüssige Keton $(CH_2O_2)-C_6H_3-CH_2-COCH_3$, D.²⁰ n_D^{20} 1,543; Semicarbazon, Smp. 163°. Isosafrolnitrosochlorid ge Behandeln mit Natriummethylat in ein bei 74° schmelzendes Oxi (Chlorhydrat, Smp. 98°), und aus diesem erhält man leicht da $(CH_2O_2)C_6H_3-CO-CH(OCH_3)CH_3$, ein gelbes Öl; Semicarbazo 181°. Vom Methylisoeugenol ausgehend, stellt Vf. zunächst das aus diesem die Nitroverb. $C_6H_3(OCH_3)_2-CH{=}CHNO_2-CH_3$, go Nadeln, Smp. 72°, und daraus das Oxim dar, das leicht in da $C_6H_3CH_2COCH_3$, Sdp.$_{11}$ 195 bis 200°, übergeht; Semicarbazon 176°. Das *Nitrosochlorid des Methylisoeugenols* schmilzt bei 210 Zersetzung.

Carl Hell und H. Stockmeyer. Über Anisylphenylprop *Anisylphenylketon*, $C_{14}H_{12}O_2$, Smp. 61 bis 62°, nach Gattern durch Einw. von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Ani Benzoylchlorid dargestellt, geht beim Zusammenbringen mit Mag und Jodäthyl nach dem Verfahren von Grignard[3]) und darauff Zers. des Reaktionsprod. durch W. direkt in *Anisylphenylpropen*, $.C_6H_4)(C_6H_5)C:CH.CH_3$, Blättchen, Smp. 54°, über. Mit Chloroformlsg. liefert diese Verb. nicht das erwartete Dibromid, s es entsteht durch BrH-Abspaltung *Anisylphenylbrompropen*, $.C_6H_4)(C_6H_5)C:CBr.CH_3$, Nadeln, Smp. 51 bis 52°, das sic durch weitere Einw. von Br nicht in das Dibromid überführen lä mit Natriumäthylat nicht reagiert.

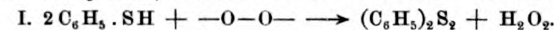
Thiophenole. — W. P. Winter. Ein neues Reduktionsmi die Bereitung von Thiophenol[4]). — Vf. verbesserte das Verfahr Otto[5]) für die Darst. von *Thiophenol.* Bekanntlich wird nach Verfahren, welches die besten Ausbeuten im Vergleich mit den ü in der Arbeit aufgezählten Methoden liefert, das Benzolsulfo zuerst zu benzolsulfinsaurem Zn red. Dieses wird dann 12 Std länger mit einem Überschuß von Zn-Staub oder granuliertem Zn gelassen, darauf mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit einen schuß von Zn gekocht, das entsprechende Zn-Thiophenolat mi zers. und destilliert. Da jedoch auch dieses Verfahren keine qu tiven Ausbeuten liefert, änderte es der Vf. insofern ab, als er das entstehende benzolsulfinsaure Zn mit $SnCl_2$ red., wobei die Dau Erhitzung auf dem Wasserbade nur $^1/_2$ Stde. zu betragen brauc die Ausbeute fast die theoretische Menge erreicht. Da sich dab etwas Phenyldisulfid bildet, so ist es gut, neben dem $SnCl_2$ noch Zn hinzuzusetzen, das die Umwandlung in Thiophenol vollständig Nachdem der Kolben erkaltet, setzt man HCl in geringem Übe hinzu und destilliert mit H_2O-Dampf das Thiophenol ab. In

---

[1]) Ber. 37, 225—230. — [2]) JB. f. 1890, S. 1344; Ber. 23, 1 [3]) Compt. rend. 130, 1322; 132, 336, 558, 560. — [4]) Amer. Chem 572—577. — [5]) Ber. 10, 3055; JB. f. 1877, S. 372.

e werden die Ausbeuten bei der Anwendung verschiedener Re-
nsmittel zusammengestellt. *Lw.*

. Engler und H. Broniatowski. Über Aktivierung des Sauer-
XI. Mitteilung: Die Autoxydation des Thiophenols [1]). — Die
oxydation des *Thiophenols (Benzothiols)* an der Luft erfolgt unter
g von *Phenylbisulfid* nacheinander nach den beiden Gleichungen:



$$\text{I. } 2\,C_6H_5.SH + -O-O- \longrightarrow (C_6H_5)_2S_2 + H_2O_2.$$



$$\text{II. } 2\,C_6H_5.SH + H_2O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2S_2 + 2\,H_2O.$$

Moll. Thiophenol wird 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen. Die vor-
ehende Bildung von Wasserstoffperoxyd läßt sich mittels reiner,
aubersalz gesättigter Titanschwefelsäure nachweisen. Thiophenol
lurch Schütteln mit Wasserstoffperoxyd in Wasserstoffgas schnell
enylbisulfid oxydiert. *Se.*

. Taboury. Über einige gemischte Phenylsulfide [2]). — Die
ese der gemischten Sulfide erfolgte, unter Anlehnung an die Me-
Grignards [3]), nach folgendem Schema: $Mg + RBr = MgRBr$;
$Br + S = MgBr\text{–}S\text{–}R$; $MgBr\text{–}S\text{–}R + R'X = R\text{–}S\text{–}R' + MgXBr$.
lphenylsulfid, $CH_3\text{–}S\text{–}C_6H_5$, farblose Fl., Sdp. 187 bis 190°. *Äthyl-
sulfid*, $C_2H_5\text{–}S\text{–}C_6H_5$, farblose Fl., Sdp. 200 bis 206°. *Benzyl-
sulfid*, $C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}S\text{–}C_6H_5$, weiße Blättchen, Smp. 40 bis 41°.
l-p-bromphenylsulfid, $CH_3\text{–}S\text{–}C_6H_4Br$, Smp. 32°. *Benzyl-p-brom-
sulfid*, $C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}S\text{–}C_6H_4Br$, weiße Kriställchen, Smp. 64 bis 65°.
l-p-chlorphenylsulfid, $C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}S\text{–}C_6H_4Cl$, weiße Blättchen, Smp.
53°. *Äthyl-p-kresylsulfid*, $C_2H_5\text{–}S\text{–}C_6H_4\text{–}CH_3$, Sdp. 218 bis 220°.
l-α-naphtylsulfid, $CH_3\text{–}S\text{–}C_{10}H_7$, $Sdp._{20}$ 166 bis 168°. *Äthyl-
tylsulfid*, $C_2H_5\text{–}S\text{–}C_{10}H_7$, $Sdp._{25}$ 175 bis 176°. *Benzyl-α-naphtyl-*
$C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}S\text{–}C_{10}H_7$, weiße Blättchen, Smp. 78 bis 80°. *Fa.*

arbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.
ren zur Darstellung von Oxydiarylsulfiden. [D. R.-P. Nr. 147 634] [4]).
rch Erhitzen von Sulfinsäuren der Benzolreihe mit Phenolen oder
lcarbonsäuren auf 100 bis 150° erhält man *Oxydiarylsulfide*,
$SO_2H + C_6H_5OH = C_6H_5S.C_6H_4OH + C_6H_5SO_3H + H_2O$.
uen Verbb. sollen pharmazeutischen Zwecken dienen. *Oett.*

minophenole. — J. Stieglitz und Henry T. Upson. Die mole-
Umlagerung der Aminophenylalkylcarbonate [5]). — An einer Reihe
bstitutionsprodd. des *o-Aminophenyläthylcarbonats* [6]) wurde durch
higkeitsmessungen die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher sie
den betreffenden *Oxyphenylurethanen* umlagern: $NH_2.C_6H_4.O$
$R \longrightarrow C_6H_4(OH).NH.COOR$. Auch wenn diese Geschwindigkeit
ehr große war, konnte trotzdem das Hydrochlorid des betreffenden
isoliert werden. In den wäss. Lsgg. dieser Hydrochloride findet
nst Hydrolyse statt: $NH_3Cl.C_6H_4.O.COOR + H_2O \rightleftarrows NH_3OH$
$.O.COOR + HCl$, hierauf mol. Umlagerung, und zwar lediglich der
Base: $NH_3OH.C_6H_4.O.COOR \longrightarrow C_6H_4(OH).NH.COOR$. Durch

) Ber. **37**, 3274—3276. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1183—1188. —
Taboury, Bull. soc. chim. **29**, 761; JB. f. 1903, S. 1255. — [4]) Patentbl.
. — [5]) Amer. Chem. J. **31**, 458—502; vgl. Bender, Ber. **19**, 2268;
886, S. 1223 f.; Mc Coy, Amer. Chem. J. **21**, 111; JB. f. 1899, S. 1600;
m, Amer. Chem. J. **23**, 1. — [6]) Vgl. das nachfolgende Referat.

freie Säure wird infolge Salzbildung die Umlagerung verzögert. sich erstere vollkommen fernhalten ließe, so würde die Umla bei 0° in 40 bis 130 Min. eine nahezu vollständige sein. Die *o-I aminalkylcarbonate* sind ohne Ausnahme viel schwächere Basen Anilin. Bei Untersuchung ihrer Halogenderivate mußte in wäss. Lsg. (1 : 1) gearbeitet werden, weil die Hydrochloride in W. unl. Je nach der Stellung des Halogenatoms kann es die Umlageru schleunigen oder verzögern.

Henry T. Upson. Molekulare Umlagerung von Aminop alkylcarbonaten[2]). — Die Darst. obiger Körper erfolgte durch von *Chlorameisensäureestern* auf die entsprechenden, sorgfältig nigten *Nitrophenole* und Red. der so erhaltenen Nitrophenylalky nate. Wie diese Red. am besten auszuführen ist, mußte von I Fall studiert werden und ist ausführlich beschrieben. Bei Ein W. lagern sich die Aminoverbb. in der Regel zu Urethanen um. *p phenylmethylcarbonat*, Smp. 111 bis 112°. *Hydrochlorid des p-A phenylmethylcarbonats*, $C_6H_4(OCOOCH_3)(NH_3Cl)_{[1,4]}$, wird dur nicht verändert. *o-Nitrophenylmethylcarbonat*, gelbes beweglicl *Hydrochlorid des o-Aminophenylmethylcarbonats*, C_6H_4 (OCO($(NH_3Cl)_{[1,2]}$, weißer fester Körper. *2-Nitro-4-methylphenyläthylca* $C_6H_3(OCOOC_2H_5)(NO_2)(CH_3)_{[1,2,4]}$ (aus o-Nitro-p-kresol, Sm letzteres aus p-Toluidin durch successives Nitrieren, Diazotier Dest. mit Wasserdampf), gelbe Kristalle, Smp. 56°, gibt bei de gleichzeitig das Aminochlorhydrat und dessen Umlagerungspr *3-Methyl-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_3(NH.COOC_2H_5)(CH_3)(OH$ weiße Nadeln, Smp. 101°. Spaltet bei 110° Äthylalkohol ab u *Carbonyl-o-amino-p-kresol*, $C_6H_3(O)(CONH)(CH_3)_{[1,2,4]}$, weiße N Smp. 128°, l. in A., Ä., Chlf. *Hydrochlorid des 2-Amino-4-methylp äthylcarbonats*, weißer Niederschlag, Smp. 135 bis 137° (Zers.). sich mit W. leicht um zu dem oben beschriebenen Urethan. (*platinat*, unl. in Ä., Smp. 171°. *2-Nitro-5-methylphenyläthylca* $C_{10}H_{11}O_5N$ (aus 2-Nitro-m-kresol, Smp. 56°), gelbes Öl, bei — werdend. *Hydrochlorid des 2-Amino-5-methylphenyläthylcarbonats* $(OCOOC_2H_5)(NH_3Cl)(CH_3)_{[1,2,5]}$, lagert sich mit W. um zu *4-I 6-oxyphenylurethan*, $C_{10}H_{13}O_3N$, Smp. 95°. *2-Nitro-6-methylp äthylcarbonat*, $C_{10}H_{11}O_5N$, aus o-Nitro-o-kresol (Smp. 70°), gelbe Kr Smp. 32 bis 33°. *Hydrochlorid des 2-Amino-6-methylphenyläthylcar* $C_{10}H_{14}O_3NCl$, ll. in W., l. in A., unl. in Ä. *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{30}O_6N$ Das Hydrochlorid gibt mit W. *3-Methyl-6-oxyphenylurethan*, $C_{10}H$ weiße Nadeln, Smp. 74 bis 76°. *4-Chlor-2-nitrophenyläthylca* $C_9H_8O_5NCl$, aus 4-Chlor-2-nitrophenol (Smp. 87°), fast weiße Kr Smp. 60°. *Hydrochlorid des 4-Chlor-2-aminophenyläthylcar* $C_9H_{11}O_3NCl_2$, weißer Niederschlag, l. in A., unl. in Bzl. und *Chloroplatinat*, gelbe Nadeln, geringe Zers. bei 140°, Erweichen b bis 180°. Das Hydrochlorid ist in kaltem W. unl., bei 92° löst unter Bildung von *3-Chlor-6-oxyphenylurethan*, $C_9H_{10}O_3NCl$,

---

[1]) Vgl. das nachfolgende Referat. — [2]) Amer. Chem. J. **32**, vgl. das vorangehende Referat.

np. 136 bis 137°. Entsteht auch aus *4-Chlor-2-aminophenol* *rameisensäureäthylester*. Gibt erst über 200° A. ab, und liefert *-4-chlor-2-aminophenol*, $C_7H_4O_2NCl$, weiße Nadeln, Smp. 184 *6-Chlor-2-nitrophenyläthylcarbonat*, $C_9H_8O_5NCl$, Öl, bei och nicht fest. *Hydrochlorid des 6-Chlor-2-aminophenyläthyl-*, $C_9H_{11}O_3NCl_2$, Smp. 126 bis 127° (Zers.), unl. in W., l. in A. *5-oxyphenylurethan*, $C_9H_{10}O_3NCl$, weiße Nadeln, Smp. 92 bis *rom-2-nitrophenyläthylcarbonat*, große durchscheinende Platten, . *Hydrochlorid des 4-Brom-2-aminophenyläthylcarbonats*, $NClBr$, Smp. 136 bis 137°, unl. in W., gibt mit sd. W. *3-Brom-nylurethan*, $C_9H_{10}O_3NBr$, weiße Nadeln, Smp. 140 bis 142°. *lor-2-nitrophenyläthylcarbonat* (aus *4,6-Dichlor-2-nitrophenol*, °), gelblich, Smp. 38 bis 39°. *Hydrochlorid des 4,6-Dichlor-phenyläthylcarbonats*, $C_9H_{10}O_3NCl_3$, weiß, unl. in W., l. in A., bis 135° (Zers.). *3,5-Dichlor-6-oxyphenylurethan*, $C_9H_9O_3NCl_2$, leicht auf Zusatz von W. zur alkoh. Lsg. des vorerwähnten orids, Smp. 125°. *4-Chlor-6-brom-2-nitrophenyläthylcarbonat* *lor-6-brom-2-nitrophenol*, Smp. 125°), gelbe Prismen, Smp. 48 *Hydrochlorid des 2-Amino-4-chlor-6-bromphenyläthylcarbonats*, NCl_2Br, Smp. 131 bis 132° (Zers.), unl. in W. *3-Chlor-5-brom-ylurethan*, $C_9H_9O_3NClBr$, weiß, Smp. 116 bis 118°. *4-Brom--methylphenyläthylcarbonat* (aus *4-Brom-6-nitro-2-kresol*, Smp.). 61 bis 62°. *Hydrochlorid des 2-Amino-4-brom-6-methyl-ylcarbonats*, $C_{10}H_{13}O_3NClBr$, schwärzt sich bei 137 bis 143°, bis 178° (Zers.), unl. in W. *3-Brom-5-methyl-6-oxyphenyl-* $C_{10}H_{12}O_3NBr$, Smp. 123°. *2-Nitro-4-methyl-6-bromphenyl-onat* (aus 2-Nitro-6-brom-4-kresol, Smp. 69°), gelbe Kristalle, bis 85°. *Hydrochlorid des 2-Amino-4-methyl-6-bromphenyl-onats*, $C_{10}H_{13}O_3NClBr$, Smp. 142 bis 143° (Zers.), unl. in W. *5-brom-6-oxyphenylurethan*, $C_{10}H_{12}O_3NBr$, Smp. 83°. Die zu-hriebenen Nitrocarbonate entstehen nur langsam und in ge-sbeute, weil die OH-Gruppe des betreffenden Nitrophenols von Gruppen umgeben ist. Aus 4-Chlor-2-nitrophenol (Smp. 87°), cetat und Essigsäureanhydrid wurde *4-Chlor-2-nitrophenyl-*rgestellt, Smp. 47 bis 48°, l. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in A., unl. nter Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln läßt es sich *Hydrochlorid des 4-Chlor-2-aminophenylacetats*, $CH_3.CO.O$ NH_3Cl, Smp. 105 bis 107°, l. in W. *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{18}O_4N_2PtCl_8$, ederschlag, schwärzt sich bei 120° und ist bei 200° noch nicht zen. Auch die freie Base, das *2-Amino-4-chlorphenylacetat*, $OOCH_3)(NH_2)$, ist existenzfähig: weiße Nadeln, Smp. 73 bis Säuren, Chlf., Bzl., unl. in Alkalien, wl. in P. Ä. Sie ist der ninophenylester einer anderen Säure als der CO_2. Beim Liegen uft lagert sie sich um zu *Acetyl-2-amino-4-chlorphenol*, C_6H_3Cl $I.CO.CH_3)$, weiß, kristallinisch, Smp. 176°, l. in Alkalien. uch synthetisch dargestellt. Gibt beim Erhitzen über seinen und *Äthenyl-4-chlor-2-aminophenol*, $CH_3.C{:}N.C_6H_3Cl.O$, weiße on angenehmem Geruch, Smp. 53 bis 54°, Sdp. 218 bis 220°, . Säuren, unl. in Alkalien. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_7ONCl_2$, Smp.

129 bis 130,5°, wl. in W., gibt beim Stehen die HCl wieder *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{14}O_2N_2PtCl_8$, wl. in A., verändert sich noch nicht, wird aber durch W. zersetzt.

Friedrich Darmstädter in Darmstadt. Verfahren zu lytischen Darstellung von p-Amidophenol und Derivaten [D. R.-P. Nr. 150 800][1]). — Zur elektrolytischen Red. von N und solchen Substitutionsprodd., deren p-Stellung zum NO_2 fr Ggw. von H_2SO_4 werden Kathoden aus Kohle verwendet.

Friedrich Darmstädter in Darmstadt. Verfahren stellung von p-Amidophenol durch elektrolytische Red. von Ni [D. R.-P. Nr. 154 086][2]). — Zur elektrolytischen Darst. von *phenol* aus Nitrobenzol verwendet man als Elektrolyten eine H solcher Verd., daß das Nitrobenzol nicht gelöst, sondern nu diert ist.

G. Giuffrida und A. Chimienti. Über die Einwir Brenztraubensäure und Brenzweinsäure auf p-Amidophenole[3]). *traubensäure* liefert in alkoh. Lsg. nur mit *p-Anisidin* und *p-* in der Kälte Derivate der Brenztraubensäure von der allgemein $CH_3.C(COOH):N.C_6H_4OR$, und auch diese gehen leicht in B säurederivate über. In der Wärme entstehen letztere unter spaltung ausschließlich, und zwar entweder substituierte Formel $CH_3.CH.CO.N(C_6H_4OR).CO.CH_2$, oder Diamide d $CH_3.CH(CO.NH.C_6H_4.OR)(CH_2.CO.NH.C_6H_4.OR)$. Beide Verbb. lassen sich auch direkt aus *Brenzweinsäure* herstellen. *phenylbrenzweinsäureimid*, $CH_3.CH.CO.N(C_6H_4OH).CO.C$ Kristalle, Smp. 230°. *p-Methoxyphenylbrenzweinsäurediamid*, C_1 weiße perlmutterglänzende Nadeln, unl. in W., l. in heißem Ä. Wird durch HCl im Rohr bei 100° gespalten in Brenzweinsä 112°), p-Amidophenolchlorhydrat und CH_3Cl. *Nitroderivat*, C_1 (NO_2), gelbe Kriställchen, Smp. 202°. *Bromderivat*, $C_{19}H_{20}$ gelbliche Nädelchen, Smp. 82 bis 83°. *p-Methoxyphenylbrenz imid*, $C_{12}H_{13}O_3N$, weiße Prismen, Smp. 95°. Gibt mit alk *p-Methoxyphenyltartraminsäure*, $CH_3.CH(CH_2.COOH).CO.$ $.OCH_3$, Smp. 137°. *p-Äthoxyphenylbrenzweinsäurediamid*, C_2 weiße Nadeln, Smp. 234 bis 235°. *Nitroderivat*, $C_{21}H_{25}O_4N_2$(N ställchen, Smp. 195°. *Bromderivat*, $C_{21}H_{25}O_4N_2Br$, milchweiß ll. in A., Smp. 74°. *p-Äthoxyphenylbrenzweinsäureimid*, $C_{13}H_{15}$ 97°. *p-Methoxyphenylimidobrenztraubensäure*, $CH_3.C(COOH)$ $.OCH_3$, gelb, amorph, nicht rein zu erhalten, weil in der Kä üblichen Lösungsmitteln unl., in der Wärme zers. *p-Äthoxyph brenztraubensäure*, $C_{11}H_{13}O_3N$, gelb, amorph, wird bei 105° w 228°, sehr leicht zersetzlich.

W. Autenrieth und R. Bernheim. Über Äthylsulf des p-Phenetidins und deren pharmakologische Bedeutung[4]). — *sulfon-p-phenetidid*, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.SO_2.C_2H_5[1,4]$, aus p-

[1]) Patentbl. 25, 779. — [2]) Daselbst, S. 1534. — [3]) Gazz. chim II, 261—275. — [4]) Arch. Pharm. 242, 579—589.

ylsulfonchlorid, bildet glänzende weiße Blättchen vom Smp. 80 wl. in kaltem, leichter in heißem W., ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., , NH_3, Alkalicarbonaten. Trotzdem es sich wie eine einbasische rhält, ist es ein kräftiges Antipyretikum und Antineuralgikum, n wirkt es sedativ und hypnotisch und ist auch in größeren cht giftig. Die nachstehend beschriebenen Derivate sind physio- weniger wirksam. *n-Äthylsulfonphenacetin (n-Äthylsulfon-p- etidid)*, $C_2H_5.O.C_6H_4.N(SO_2C_2H_5)(COCH_3)$, Blättchen vom °, unl. in verd. Alkalien, beim Kochen mit konz. KOH die uppe abspaltend. *n-Äthylsulfonbenzoyl-p-phenetidid*, C_2H_5O $(SO_2C_2H_5)(COC_6H_5)$, feine Prismen, Smp. 117°. *n-Äthylsulfon- -phenetidid*, $C_2H_5.O.C_6H_4.N(SO_2C_2H_5)(CH_3)$, Prismen vom Smp. *Äthylsulfonäthyl-p-phenetidid*, $C_{12}H_{19}O_3SN$, lange seideglänzende , Smp. 57°. *n-Äthylsulfon-p-phenetidinkohlensäureäthylester*, $C_6H_4.N(SO_2C_2H_5)(COOC_2H_5)$, glänzende Blättchen, Smp. 112°. rotz der 3 Äthylgruppen nicht hypnotisch, dagegen ziemlich ftig. *o-Nitro-n-äthylsulfon-p-phenetidid*, $C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2)$ $C_2H_5)_{[1,3,4]}$, feine gelbe Nädelchen, Smp. 179°, unl. in kaltem in Ä., ll. in A., l. in Alkalien mit tiefroter Farbe. Aus p-Phenetidin orameisensäureäthylester wurde noch dargestellt: *p-Phenetidino- ureäthylester*, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$, farblose glänzende n, Smp. 93,5°. Der Imid-H ist durch Metalle, Alkyle und Acyle setzbar. *Fa.*

Barral. Neue Farbenreaktionen des Phenacetins [1]). — Eine *in*lsg. gibt beim Erwärmen mit Natriumpersulfat eine gelbe, erem Kochen orange werdende Färbung. Br-W. färbt Phen- istalle beim Erwärmen rosa, während es selbst orangegelb wird, kalten scheidet sich allmählich ein brauner Niederschlag ab. s Reagens färbt Phenacetin beim Erhitzen gelb, dann rot, es t Äthylnitrit, und ein gelber Niederschlag fällt aus. *Fa.*

drea Archetti. Zur Ermittelung des Phenocolls in Ver- fällen [2]). — *Phenocoll (Amidoaceto-p-phenetidin)* ist ein weißes, Pulver vom Smp. 105,5°. Es geht nicht, wie von anderer Seite t wurde, unverändert durch den Organismus, sondern zerfällt Amidophenol, Glycocoll und A. gemäß der Gleichung: C_6H_4 $(NH.CO.CH_2.NH_2) + 2H_2O = C_6H_4(OH)(NH_2) + CH_2$ $OOH + C_2H_5OH$. In Vergiftungsfällen wird das Amidophenol as-Otto isoliert und durch sein Verhalten gegen $FeCl_3$ (blaue) usw. erkannt, das Glycocoll bleibt in der mit Ä. erschöpften g. zurück, welche daher mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung, mit $CuSO_4$ eine klare blaue Flüssigkeit gibt. Auch beim Kochen mit Cl zerfällt das Phenocoll im Sinne der obigen Gleichung. *Fa.*

Rising. Über die Methyl- und Äthyläther des p-Oxyphenyl- lamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen [3]). — htete über die Darst. von p-Anisol- und p-Phenetolhydroxyl- d der aus denselben gewonnenen Nitroso- bzw. Azoxyverbb. *hydroxylamin (p-Methoxyphenylhydroxylamin)*, aus p-Nitroanisol

. Pharm. Chim. [6] **19**, 237—238. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 597—598.
. **37**, 43—47.

in alkoh. Lsg. in Ggw. von NH_4Cl und Zn-Staub, atlasglänze Schuppen oder flache Nadeln, schwer l. in W., Bzl., P. Kälte, ziemlich ll. in A. und sd. Bzl., Smp. ungefähr 98°, ist unkontrollierbaren Umständen sehr abhängig. *p-Nitrosoanis* $FeCl_3$, Smp. 23°. *p-Azoxyanisol*, aus der Hydroxylamin- mit d verb., Smp. 118,6°. Dasselbe blieb auch nach wiederholtem U sieren aus Äthyl-A., Amyl-A. oder Bzl. unverändert. Klärung *p-Phenetolhydroxylamin (p-Äthoxyphenylhydroxylamin)*, rein w glänzende Schuppen, Smp. 91,5 bis 92°, ist aber sehr vo hitzungsart abhängig. *p-Nitrosophenetol*, große blaugrüne beständige Kristallprismen aus P. Ä., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in W., Smp. 33 bis 34°. *p-Azoxyphenetol*, Smp. 137,4 Klärungsp. 168 bis 168,5°. *Anisolazoxyphenetol*, aus p-Ni und p-Phenetolhydroxylamin, Smp. 93,5 bis 94°, Klärung Das p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol und das p-Anisolazo zeigten alle 3 die von Gattermann [1]) beschriebene Erschei sie bildeten zuerst eine trübe Schmelze, die erst bei weitere klar wurde.

Frédéric Reverdin und August Dresel. Dinitrop des 3-Chlor-4-Aminophenols und des 4-Aminophenols [2]). — D *phenyläther des m-Chlor-p-aminophenols*, $C_6H_3.Cl.NH_2.O.C_6H_3$ Nadeln, Smp. 137°, entsteht beim Kochen von Chlordinitro Chloraminophenol in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat man diese Mischung auf 150° oder kocht ohne Natriumaceta sich *Chloroxydinitrodiphenylamin*, Smp. 189°. Beim Chlo Dinitrophenyläthers entsteht unter Spaltung des Mol. *Tric* Smp. 165°. Bei Einw. von Chlordinitrobenzol auf Acetylar bildet sich zunächst der *Dinitrophenyläther des p-Acetylam* $(C_2H_3O)NH.C_6H_4.O.C_6H_3(NO_2)_2$, Blättchen, Smp. 195°; aus d sich durch Kochen mit HCl das *Chlorhydrat des Dinitropheny p-Aminophenols*, $HCl.NH_2.C_6H_4.O.C_6H_3(NO_2)_{2\,[2,4]}$, hieraus du der *Dinitrophenyläther des p-Aminophenols*, $NH_2.C_6H_4.O.C_6H_3$ Blättchen, Smp. 144°, erhalten. Wird die alkoh. Lsg. dieser Chlordinitrobenzol in Ggw. von Natriumacetat behandelt, so er *Dinitrophenyläther des p-Oxydinitrodiphenylamins*, $C_6H_4.[O.C$ $.[NH.C_6H_3(NO_2)_2]$, Blättchen, Smp. 225°.

Frédéric Reverdin und August Dresel. Über Mon vate des p-Aminophenols [3]). — Hübner, Morse und Gü haben, von einem Monobenzoyl-p-aminophenol ausgehend, nitro-p-aminophenol dargestellt, dessen Eigenschaften von beiden theoretisch möglichen Mononitro-p-aminophenole abwe der Nachprüfung dieser Angaben entstand anstatt der Monob als Hauptprod. das *Dibenzoyl-p-aminophenol*, $C_6H_4(O.C_7H$ $.C_7H_5O)$, Smp. 233 bis 234° (anstatt 227,5°). Durch Nitrie Dibenzoylverb. mittels HNO_3 (D. 1,52) bei nicht mehr wie

[1]) Ber. 23, 1740; JB. f. 1890, S. 1255 f. — [2]) Ber. 37, 1516— soc. chim. [3] 31, 1079—1083; Arch. ph. nat. [4] 17, 620—624. — 4452—4456; Bull. soc. chim. [3] 31, 1269—1273. — [4]) JB. f. 18 Ann. Chem. 210, 378.

itrodibenzoyl-p-aminodinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_2(O.C_7H_4O.NO_2)$ $H_4O.NO_2)$, Smp. 229°, welches beim Verseifen mit H_2SO_4 ein *-aminophenol*, Smp. 230 bis 231°, liefert. — Aus der Literatur des zu streichen: das sogenannte Monobenzoyl-p-aminophenol, ',5°, von Hübner[1]), das m-Nitrobenzoyl-p-aminonitrophenol[2]), °, das sogenannte p-Aminonitrophenol[3]), Smp. 183 bzw. 206°. arst. der Nitroderivate des p-Aminophenols durch alleinige An- von HNO_3 nimmt man am besten als Ausgangsprodd. Verbb., sowohl die OH- als die NH_2-Gruppe geschützt ist. — Dar- vurden ferner: das *Dinitro-p-aminophenol*, Smp. 230 bis 231°, tyl-p-aminophenol, und das *m-Nitro-p-aminophenol*, Smp. 154°, Toluol-p-sulfosäureester des p-Sulfotoluolphenyl-p-oxamids, NS_2, Smp. 169°. *Se.*

le u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der enolsulfosäure, $OH:NH_2:SO_3H = 1:4:5$. [D. R.-P. Nr. 150982][4]). Erhitzen der Nitroacetylmetanilsäure, $C_6H_3:NH.COCH_3:NO_2$ $= 1:4:5$, mit wäss. Alkalien oder Alkalicarbonaten in ge- en Gefäßen auf Temperaturen über 100°, Entfernen des Nitro- aus dem Reaktionsprod. und Red. der entstandenen Nitro- fosäure erhält man die besonders zur Darst. von S-Farbstoffen volle *Amidophenolsulfosäure*, $OH:NH_2:SO_3H = 1:4:5$. *Oett.*

le u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der enolsulfosäure, $OH:NH_2:SO_3H = 1:4:5$. [D. R.-P. Nr. 153123][5]). em im Patent Nr. 150982[6]) beschriebenen Verfahren zur Darst. *lophenolsulfosäure* aus Acetylmetanilsäure bildet sich stets Nitro- als Nebenprod. Man kann nun die Bildung dieses Körpers ver- venn man die Nitroacetylmetanilsäure mit verdünnten Alkalien lußkühler bis zum Auftreten von Alkalisulfiten in der Reaktions- t erhitzt. *Sd.*

Auwers. Über eine neue Verwendung der sogenannten nethode" bei Acylierungen[7]). — Bei gewissen Oxykörpern mit Substituenten gelingt die Darst. von O-Estern nach der ethode von Einhorn und Hollandt[8]) in überraschend glatter enn die Verb. sauren Charakter besitzt und die basische Natur en Substituenten nicht zu stark ausgeprägt ist. Körper von Eigenschaften sind die *Oxybenzylarylamine*, $C_6H_4(OH)(CH_2.NH$ l die *Phenylhydrazone der aromatischen Oxyaldehyde*, $C_6H_4(OH)$ $NH.C_6H_5)$. Bei der Einw. von Säurechloriden in Pyridinlsg. hörige dieser beiden Körpergruppen tritt in der Regel als oder doch überwiegendes Reaktionsprod. die O-Acylverb. auf. *Se.*

Auwers. Über Spaltung von Phenolestern durch organische — Es wurde das Verhalten des *Dibrom-o-acetoxybenzylbromids* etat"), $CH_3.COOC_6H_2Br_2.CH_2Br$, gegen die sekundären Basen , *Diäthylamin*, *Piperazin*, *Tetrahydrochinolin* und *Methylanilin*

---

eilstein, Org. Chem. II, S. 1177. — [2]) Daselbst, S. 1232. — [3]) Da- 732. — [4]) Patentbl. 25, 779. — [5]) Daselbst, S. 1159. — [6]) Siehe enden Auszug. — [7]) Ber. 37, 3899—3903. — [8]) JB. f. 1898, S. 1683; m. 301, 95. — [9]) Ann. Chem. 332, 214—226.

untersucht. Von diesen Verbb. wirkt das Piperidin am krä spaltend, es verdrängt selbst bei Temperaturen unter 0° das Ac dem „Bromacetat“, erst bei — 12 bis — 15° findet die Umsetzu Abspaltung des Säureradikals statt. Das Diäthylamin spaltet am stärksten, Methylanilin und Tetrahydrochinolin erwiesen sich wirksam für die Spaltung, Piperazin spaltet bei etwa 140° de säurerest ab. — *Dibrom-o-oxybenzylpiperidinacetat*, $C_{14}H_{17}O_2NBr$ trikline(?) Kristalle, Smp. 86 bis 87°. — *Dibrom-o-oxybenzylpi benzoat*, $C_{19}H_{19}O_2NBr_2$, aus der Benzoylverb. des Dibrom-o-ox bromids und Piperidin in Benzollsg. bei gewöhnlicher Tempera wonnen, kleine Nadeln, Smp. 110 bis 111°. Beim Erwärn Komponenten ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade entsteh *Dibrom-o-oxybenzylpiperidin*, Smp. 98 bis 99°. — Aus Diät und „Bromacetat“ in Benzollsg. bei etwa 40° bildet sich das *A Dibrom-o-oxybenzyldiäthylamins*, $C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)[CH_2 . N($ ein goldgelbes, schweres, in Alkali unl. Öl, beim Erhitzen dessel misches im Rohr auf 100° während 5 Stdn. dagegen freies *D oxybenzyldiäthylamin*, $C_{11}H_{15}ONBr_2$, Nadeln, Smp. 141 bis 1 Alkali l. — Aus Piperazin und Dibrom-o-oxybenzylbromid in Ac entsteht *Tetrabromdioxydibenzylpiperazin*, $C_{19}H_{18}O_2N_2Br_4$, Smp. 242°, aus dem „Bromacetat“ und Piperazin (kalte Acetonlsg.) da dieses Kondensationsprod., $C_{22}H_{22}O_4N_2Br_4$, Nadeln, Smp. 199 b Wird dagegen das „Bromacetat“ in sd. Xylollsg. mit Piperazin siert, so bildet sich die acetylfreie Verb. vom Smp. 240 bis 2 Beim Kochen von „Bromacetat“ und Methylanilin in Benzoll sich *Dibrom-o-acetoxybenzylmethylanilin*, $C_{16}H_{15}O_2NBr_2$, Nad Smp. 91°, erhalten, welches durch alkoh. Kalilauge leicht zu fre *brom-o-oxybenzylmethylanilin*, $C_{14}H_{13}ONBr_2$, kleine Kristalle vo 67 bis 68°, verseift wird.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld fahren zur Darstellung einer m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure. [Nr. 150313] [1]). — *m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure* oder deren S hält man durch Red. der entsprechenden Nitroverbb. Das Pr als photographischer Entwickler und für therapeutische Zwec wendung finden.

K. Auwers und R. Bondy. Vermischte Beobachtungen üb lierungen [2]). — Auch aus Substanzen, in die sich nach den in d ratur vorhandenen Angaben nur zwei Acetylgruppen einführen können Triacetate gewonnen werden, wenn auch unter experim Schwierigkeiten und teilweise nur schwer in reiner Form. *N-Monoacetat des Tribrom-p-oxy-m-xylylendianilids* [3]), Smp. 209 bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriu das *Triacetat*, $C_6Br_3[CH_2 . N(C_2H_3O) . C_6H_5]_2(O . C_2H_3O)$, Nadel 145°. Hieraus entsteht durch Schmelzen mit NaOH oder K *N-N-Diacetat*, $C_6Br_3[CH_2 . N(C_2H_3O) . C_6H_5]_2OH$, Täfelchen, Smp. 208°. Das isomere *O-N-Diacetat*, $C_6Br_3(CH_2 . NH . C_6H_5)[CH_2 . N$ $. C_6H_5](O . C_2H_3O)$, läßt sich durch Acetylieren der Monoace

[1]) Patentbl. 25, 651. — [2]) Ber. 37, 3905—3915. — [3]) JB. f. 1899, Ber. 32, 2992—3013 (Auwers u. Hampe); Inaug.-Diss., Anselmin

99°) nach der Pyridinmethode in Blättchen vom Smp. 200 bis halten. In analoger Weise entstehen die entsprechenden inverbb. *N-Monoacetat des Tribrom-p-oxy-m-xylylenditoluidids,* N_2Br_3, Nädelchen, Smp. 206°. *Triacetat,* $C_6Br_3[CH_2.N(C_2H_3O)$ $H_3]_2(OC_2H_3O)$, Prismen, Smp. 154°. *O-N-Diacetat,* $C_6Br_3(CH_2$ $H_4.CH_3)[CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3](OC_2H_3O)$, Blättchen, Smp. 188°, wird durch Acetylieren in Pyridinlsg. in das Triacetat 54°), durch Kochen mit Säuren oder alkoh. Laugen in das tat (Smp. 206°) übergeführt. Auch das N-Monoacetat der nverb., $C_{24}H_{23}O_2N_2Br_3$ (Prismen, Smp. 190 bis 191°), läßt sich Pyridinmethode unter Anwendung von überschüssigem Acetyl- latt in ein O-N-Diacetat, $C_{26}H_{25}O_3N_2Br_3$, Blättchen, Smp. 193°, en. Die Monoacetate [1]) der Phenylhydrazone der beiden salicylaldehyde sind in Wirklichkeit Diacetate. Die Acetylie- nitrierten Homosalicylaldehyds, $C_6H_2(NO_{2[1]}, CHO_{[3]}, OH_{[4]}$, hat sich auf keine Weise ausführen lassen. *Sc.*

Naphtole.

Wichelhaus. Die Einführung der Alkalischmelze von Sulfo- die Technik [2]). — Vf. weist nach, daß die Alkalischmelze von en nicht, wie von anderer Seite behauptet wurde, zuerst in der ndustrie Anwendung fand, sondern in der durch seine Arbeiten nen *Naphtolindustrie.* *Fa.*

Brunk. Die Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren echnik [3]). — Vf. vertritt Wichelhaus [4]) gegenüber die An- ß nicht sicher festgestellt sei, daß das *α*-Naphtol eher auf den ebracht sei als das mit Hilfe der Alkalischmelze hergestellte *Fu.*

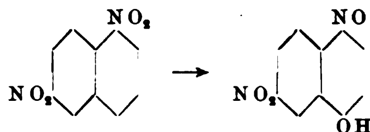
Wichelhaus. Die Einführung der Alkalischmelze von Sulfo- die Technik [5]). — Vf. hält seine Auffassung fest, daß in der ndustrie zuerst die Alkalischmelze angewandt ist. *Fu.*

Jorissen. Zur Prüfung des Benzonaphtols [6]). — 0,2 g *Benzo-* verden mit 2 ccm Eisessig geschüttelt, worauf 1 bis 2 Tropfen 3%ig) zugefügt werden. Schon 1 Proz. *β-Naphtol* zeigt sich e intensive Gelbfärbung an. *Fa.*

Graebe. Über die Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitroso- des Naphtols [7]). — Zur Gewinnung von *1,6-Dinitro-β-naphtyl-* d entweder *Dinitro-β-naphtol* [8]) mit alkoh. NH_3 [9]) erhitzt oder ro-*β*-naphtolkalium durch Erhitzen mit Dimethylsulfat in den *er,* $C_{11}H_8O_5N_2$ (Smp. 204°), übergeführt und dieser dann mit

B. f. 1899, S. 2517; Ann. Chem. 305, 187 (Biltz); Grimm, Inaug.- fswald, 1895. — [2]) Chem. Ind. 27, 234; Färberzeit. 15, 293. — Ind. 27, 340. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Chem. Ind. 449. — [6]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 92—93; Ref. Chem. Centr. 75, — [7]) Ann. Chem. 335, 139—144. — [8]) JB. f. 1884, S. 1016; Ber. 17, ebe und Drews). — [9]) JB. f. 1898, S. 1708; Ber. 31, 2419 (Kehr- d Matis).

alkoh. NH_3 behandelt. Aus dem Dinitronaphtylamin (Aminodi naphtalin) entsteht *1,6-Dinitronaphtalin* (Smp. 161°) durch Löse Amins in konz., 2 Proz. H_2O enthaltender H_2SO_4, Eintragen von f $NaNO_2$, Zufügen von C_2H_5OH, Erwärmen und Fällen mit H_2O. I Dinitronaphtalin wird durch rauchende Schwefelsäure (enthalten bis 17 Proz. SO_3) bei 40 bis 50° in *Nitrosonitronaphtol* (hellbräu gelbe Nadeln, Zers. bei über 200°) umgelagert:



Durch Permanganat wird das Nitrosonitronaphtol zu *4-Nitrophta* oxydiert.

C. Graebe und A. Oeser. Über 4,5- und 4,8-Nitroso 1-naphtol [1]). — 1,8-Dinitronaphtalin wird bei gewöhnlicher Temp durch rauchende H_2SO_4 (mit 18 bis 20 Proz. SO_3) in *4,5-Nitroso 1-naphtol*, $C_{10}H_6O_4N_2$ (I), umgelagert. Gelbe Nadeln, Zers. bei 25 260°, liefert keine gut charakterisierten Salze, wird durch KMn alkalischer Lsg. zu *3-Nitrophtalsäure*, durch verd. HNO_3 bei gewöhn Temperatur zu *2,4,5-Trinitro-1-naphtol*, $C_{10}H_5O_7N_3$ (Smp. 190°), ox dessen *K-Salz*, $C_{10}H_4O_7N_3K + H_2O$, schwer l. ist. Diese Naphtop säure gibt mit $KMnO_4$ ebenfalls *3-Nitrophtalsäure*. — Beim Erw des Nitrosonitronaphtols mit Sn und HCl entsteht *5-Aminonaphto chinon (1,4-Dioxy-5-aminonaphtalin)*, $C_{10}H_9O_2N$, dessen *Chlorh* $C_{10}H_9O_2N.ClH$, farblose Nadeln bildet und, mit Essigsäureanhydri geschmolzenem Natriumacetat erwärmt, in das *Triacetylderivat*, .$NH.COCH_3(O.COCH_3)_2$ (farblose Nadeln, Smp. 165°), übe Dieses Triacetyldioxynaphtylamin wird durch partielle Verseifu Acetaminonaphtohydrochinon übergeführt, welches sich durch Nat bichromat in H_2SO_4-Lsg. zu *Acetaminonaphtochinon*, $C_{12}H_9O_3N$ Blättchen, Smp. 162°), oxydieren läßt.



In der Kälte wird Nitrosonitronaphtol durch $SnCl_2$ zu *4,5-Dia naphtol*, $C_{10}H_{10}ON_2$ (*Chlorhydrat*, $C_{10}H_{10}ON_2.2ClH$), red. — 1, nitronaphtalin liefert beim Behandeln mit rauchender H_2SO_4 *4,8-N nitronaphtol*, $C_{10}H_6O_4N_2$ (II), in W. unl., gelbe Kristalle aus Ei Zers. bei 235 bis 240°. *Ba-Salz*, $(C_{10}H_5O_4N_2)_2Ba + 3H_2O$, gelbb Kristalle. Dieses Nitrosonitronaphtol läßt sich durch Ferricyank in konz. alkalischer Lsg. leicht in *4,8-Dinitronaphtol*, $C_{10}H_6O_5N_2$ gelbes Pulver, schm. bei 235° unter Zers.), umwandeln, dessen *M äther*, gelbbraune Nadeln, bei 115° schm. Durch Sn und HCl wi 4,8-Nitrosonitronaphtol zu *4,8-Diaminonaphtol*, $C_{10}H_{10}ON_2$ (

[1]) Ann. Chem. 335, 145—156.

$C_{10}H_{10}ON_2 + 2ClH$), red., durch verd. HNO_3 zu *2,4,8-Tri-htol*, $C_{10}H_5O_7N_3$ (gelbe Prismen, Smp. 175°), oxydiert. *Se.*

dwig Paul. Zur Geschichte der Naphtolsulfosäuren [1]). — Ein her Rückblick auf die Entwickelung der fabrikmäßigen Her- obiger Säuren, bzw. der als *Ponceaux*, *Croceïnscharlach* usw. en Farbstoffe. Vf. war bei den betreffenden Patentstreitigkeiten erte beteiligt. *Fa.*

mund Knecht und Eva Hibbert. Zur Kenntnis des Naphtol-). — Die freie *Dinitronaphtolsulfosäure [Naphtolgelb S]* [3]), $C_{10}H_4$ $O_3H)(NO_2)_2$, kristallisiert aus konz. HCl mit 3 Moll. Kristall- in feinen, hellgelben Nadeln. *Kaliumsalz*, $C_{10}H_4(OK)(SO_3K)$ $+ 1^1/_2 H_2O$, lange, orangegelbe Kristalle; *Natriumsalz*, $C_{10}H_4$ $SO_3Na)(NO_2)_2 + 3H_2O$, warzenförmig gruppierte Kristalle; *umsalz*, $C_{10}H_4(ONH_4)(SO_3NH_4)(NO_2)_2$, schöne, gelbe Nadeln; *salz*, $(NO_2)_2C_{10}H_4(SO_3, O)Ca + 4H_2O$, orangegelbe Nadeln. s *Magnesiumsalz*, das *Silbersalz*, das *Anilinsalz* und das *p-Nitr-lz* des Naphtolgelbs S wurden dargestellt. *Se.*

anz Gaess in Freiburg i. B. Verfahren zur Darstellung von noformylamidonaphtol. [D. R.-P. Nr. 149022] [4]). — Erhitzt *-Amidonaphtol* oder 1,4-Amidonaphtolchlorhydrat und ameisen- Alkali mit Ameisensäure, so tritt der Ameisensäurerest bloß in dogruppe ein. *Oett.*

Bucherer. Über die sogenannten Diazosulfonaphtolsulfosäuren .-P. Nr. 121226 [5]). — Nach dem Wortlaut der obigen Patentschrift ei Einw. von Bisulfiten auf *diazotierte Aminonaphtolsulfosäuren lfonate* der Formel $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)(N_2.SO_3H)$ entstehen. die Rk.-Prodd. — die Kontrollversuche wurden mit *2,5,7-* und *Aminonaphtolsulfosäure* ausgeführt — durch Reduktionsmittel ngegriffen werden, so kann obige Behauptung nicht richtig sein. heinlich sind bei der Rk. zwei Naphtalinkerne zu einem Mol. engetreten. *Fa.*

m. Pozzi-Escot. Untersuchungen über einige Azoderivate - und $\alpha\alpha$-Dinaphtole [6]). — Die beiden Dinaphtole wurden aus htolen durch Oxydation mit $FeCl_3$ dargestellt. *ββ-Dinaphtol* glänzende Blättchen vom Smp. 216°, *αα-Dinaphtol* ein blaues, 00° schmelzendes Pulver. Beide liefern mit Diazoverbb. zwei von Derivaten. *3,3-Dinaphtol-β-diazobenzol-1,1*, $C_6H_5.N_2$ $O_2.N_2.C_6H_5$, orangegelber Farbstoff, unl. in W., l. in A. und *3,3-Dinaphtol-β-azo-p-nitranilin-1*, $C_{20}H_{13}O_2.N_2.C_6H_4.NO_2$, ., l. in A. mit roter, in SO_4H_2 mit braunroter Farbe. *3,3-Di-β-diazo-p-nitranilin-1,1*, $NO_2.C_6H_4.N_2.C_{20}H_{12}O_2.C_6H_4.NO_2$, ., l. in A. mit orangegelber, in H_2SO_4 mit brauner Farbe, färbt ebhaft orange. *3,3-Dinaphtol-β-azo-β-naphtylamin-1*, $C_{20}H_{13}O_2$ H_7, l. in H_2SO_4 mit violetter Farbe. Das Sulfoderivat färbt

---

Zeitschr. angew. Chem. 17, 1605—1608. — [2]) Ber. 37, 3475—3477. — 1881, S. 880 (Lauterbach). — [4]) Patentbl. 25, 514. — [5]) Zeitschr. extil-Chemie 3, 118—120; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1270—1271. — soc. chim. [3] 31, 1273—1277.

Wolle braunrot. *3,3-Dinaphtol-β-diazo-β-naphtylamin-1,1*, C_2 . $C_{20}H_{12}O_2$. N_2 . $C_{10}H_7$, unl. in W., l. in A. mit karminroter, in mit blauer Farbe. *3,3-Dinaphtol-ββ-diazobenzidin-1,1*, C . $C_{10}H_6O$. $C_{10}H_6O$. N_2 . C_6H_4, braunroter Farbstoff, unl. in W., in mit graugrüner Farbe l. *3,3-Dinaphtol-ββ-azoanisidin*, in H_2 brauner Farbe l. — *3[1],3[1]-Dinaphtol-αα-azobenzol-4*, C_6H_5 . N_2 . C_2 rötlich, unl. in W., in A. mit orangegelber, in H_2SO_4 mit grauer *3[1],3-Dinaphtol-αα-diazobenzol-4,4*, C_6H_5 . N_2 . $C_{20}H_{12}O_2$. N in A. mit orangeroter, in H_2SO_4 mit weinroter Farbe l. *3[1],3-Di αα-azo-m-toluidin-4*, CH_3 . C_6H_4 . N_2 . $C_{20}H_{13}O_2$, braunrot, in braunroter, in H_2SO_4 mit lebhaft orangeroter Farbe l. *3[1],3-Di αα-diazo-m-toluidin-4,4*, CH_3 . C_6H_4 . N_2 . $C_{20}H_{12}O_2$. N_2 . C_6H_4 . C A. mit orangeroter, in H_2SO_4 mit weinroter Farbe l. *3[1],3-Di αα-diazo-p-nitranilin-4,4*, NO_2 . C_6H_4 . N_2 . $C_{20}H_{12}O_2$. N_2 . C_6H in A. mit orangegelber, in H_2SO_4 mit graugrüner Farbe l. 3 *naphtol-αα-azobenzidin-4*, NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . N_2 . $C_{20}H_{13}O_2$, Farbstoff, in A. mit purpurroter, in H_2SO_4 mit blaugrüner *3[1],3[1]-Dinaphtol-αα-diazo-β-naphtylamin-4,4*, $C_{10}H_7$. N_2 . $C_{20}H_1$. $C_{10}H_7$, roter Farbstoff, in H_2SO_4 mit blauer Farbe l. Die a *αα*-Dinaphtol hergestellten Farbstoffe sind dunkler als diejeni *α*-Naphtol, geben aber weniger lebhafte Nuancen. Sie sind säm W. unl. und können als direkte Druckfarben verwendet werden.

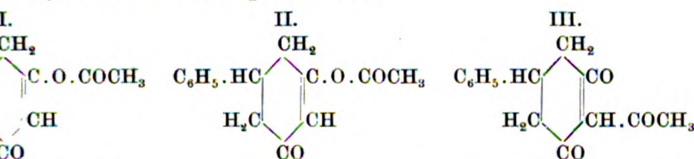
Phenole mit 2 und mehr At. Sauerstoff.

W. Dieckmann und Richard Stein. Über das Verhal 1,3-Dicarbonylverbindungen gegen Essigsäureanhydrid und ü Acetylderivate des Dimethyl- und Phenyl-Hydroresorcins [1]). — dung von C-Acetylderivaten bei der Einw. von Essigsäureanhyd 1,3-Dicarbonylverbb. tritt nur unter Mitwirkung kondensi Agenzien ein, bleibt aber beim Fehlen dieser aus. Die Einw. vo säureanhydrid ohne Kondensationsmittel führt die Hydroresor ihre neutralen, leicht in Essigsäure und Hydroresorcin spa O-Acetylderivate über. Die isomeren C-Acetylderivate entstehe Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Alkali [2]), z. B. Natriumacetat, Hydroresorcine einwirkt. Unter denselben Bedingungen sind a fertig gebildeten O-Acetylhydroresorcine in die entsprechenden vate überführbar. Beim Acetessigester wird durch die Ggw. t Basen die Bildung von O-Acetylderivaten erhöht, bei den Hydrores wirken Dimethylanilin und Chinolin ebenfalls unter Beförderu O-Acetylierung, dagegen führen Pyridin und Tripropylamin, ebe Alkali, die Bildung von C-Derivaten herbei. Die C-Acetylhydrore zeigen im Gegensatz zu den O-Acetylderivaten stark saure Eigens sie geben starke $FeCl_3$-Rk. und bilden schwer l. Cu-Salze, fer Anilin Monoanilide, mit Phenylhydrazin die Phenylhydrazon

---

[1]) Ber. **37**, 3370—3384. — [2]) Schon Spuren von Alkali genüge die Alkalität des benutzten Glases.

yrazolderivate, durch unterbromigsaures Alkali oder H_2O_2 werden utarsäuren oxydiert. — *Acetessigester.* Das Acetylierungsgemisch ach dem Erhitzen unter Rückfluß durch Dest. vom Essigsäure-l befreit und im Vakuum fraktioniert. Aus den mit Ä. verd. en wurde *C-Diacetessigester* durch Ausziehen mit Sodalsg., Acet-r mit verd. NaOH, das O-Acetylderivat durch Abdampfen der CO_3 und NaOH ausgezogenen Ä.-Lsg. gewonnen. — *Acetylierungs- mit Dimethyl- und Phenylhydroresorcin.* Bei Ausschluß von ntstehen nur die neutralen O-Acetylderivate, leicht in Essig-d Hydroresorcin rückspaltbare Öle.



dimethylhydroresorcin, $C_{10}H_{14}O_3$ (I), aus Dimethylhydroresorcin igsäureanhydrid, Sdp.$_{18}$ 144°, wird durch Kochen mit Natrium-n das isomere *C-Acetyldimethylhydroresorcin*, $C_{10}H_{14}O_3$, Smp. .$_{14}$ 127 bis 128°, Sdp.$_{760}$ etwa 250°, übergeführt, welches am urch Kochen von Dimethylhydroresorcin mit Essigsäureanhydrid as Natriumacetat gewonnen wird. *Cu-Salz*, $(C_{10}H_{13}O_3)_2Cu$. *lid*, $C_{16}H_{19}O_2N$, Smp. 129 bis 130°. *Phenylhydrazon des yrazolderivates*, $C_{22}H_{24}N_4$, Smp. 190°. *O-Acetylphenylhydro-*, $C_{14}H_{14}O_3$ (II), Sdp.$_{14}$ 200° (Zers.). *C-Acetylphenylhydro-*, $C_{14}H_{14}O_3$ (III), Smp. 104°. Wird durch unterbromigsaures zu *β-Phenylglutarsäure* (Smp. 137°) oxydiert. — *Cu-Salz*, $O_3)_2Cu$, des C-Acetylphenylhydroresorcins, graublaues Kristall-*Monoanilid*, $C_{20}H_{19}O_2N$, Smp. 124 bis 125°. *Phenylhydrazon ylpyrazolderivates*, $C_{26}H_{24}N_4$, Smp. 176 bis 180°. — *C-Acetyl-drinden*, $C_6H_4(CO)_2CH.CO.CH_3$[1]), aus Phtalsäureester und zeigt in seinem Verhalten weitgehende Analogie mit den hydroresorcinen. *Se.*

Pschorr und M. Silberbach. Über die Destillation von mit Bleioxyd[2]). — Beim Destillieren von *Guajacol* mit Blei-tsteht, unter vorheriger Bildung von Guajacolblei, *Veratrol techindimethyläther).* Ebenso liefert *Guajacolnatrium* bei der ratrol. *Veratrolpikrat*, Smp. 56 bis 57°; *Mononitroveratrol*, °. Destilliert man das *Pb-Salz* des *Vanillinsäureäthylesters*, so *Veratrumsäureester*, die aus diesem gewonnene *Veratrumsäure* ei 179 bis 180°. Das *Pb-Salz* des *Resorcinmonomethyläthers* rocken destilliert, etwas *Resorcindimethyläther.* *Se.*

anz Zernik. Hetralin[3]). — Vf. bespricht die Zus. und Eigen- des unter dem Namen *Hetralin* in den Handel gebrachten iseptikums. Dasselbe ist ein Resorcinohexamethylentetramin Zus. $C_6H_{12}N_4 . C_6H_6O_2$. Zur Charakterisierung des Hetralins f. einige Vorschläge. *Tr.*

B. f. 1894, S. 1674; Ber. **27**, 104 (Schwerin). — [2]) Ber. **37**, 2149—2152. oth.-Zeitg. **19**, 863.

Ferd. Henrich. Über merkwürdige Modifikationen von resorcinmonoalkyläthern [1]). — Die *Nitrosoresorcinmonoalkylä* Formel $C_6H_3(OH)(O\,Alk.)(NO)_{[1,3,6]}$ [2]) können in einer stabilen labilen Modifikation existieren. Erstere bildet goldgelbe, letzte anders geformte, stark dichroitische Kristalle. Die stabilen gehen durch Kristallisieren aus Bzl., Toluol, CS_2 in die labilen durch Erhitzen auf 130° wieder in die stabilen über. Es sche Desmotropie, sondern Polymorphie vorzuliegen.

Ferd. Henrich. Über zwei Modifikationen des α-Nitroso monoäthyläthers [3]). — *α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther* [4]) bildet Blättchen vom Smp. 147 bis 148° (nicht 133,5° [4]). Außerde aber auch in einer labilen, grünen Modifikation existenzfähi erhält letztere, wenn man die sorgfältig gereinigten, gelben Kr heißem Bzl., welches aber keine Spur A. enthalten darf, löst Lsg. rasch abkühlt. Auch aus Toluol, Xylol, CS_2 scheidet grüne, aus A., Ä., Eisessig, Essigäther, Chlf. stets die gelbe Mo aus. Die grünen Kristalle sintern bei 127°, bei 128 bis 130 die Farbe in Gelb um, bei 144° tritt wiederum Sinterung, bei 148° Schmelzen ein. Beim Aufbewahren gehen die grünen in spätestens 8 Tagen von selbst in die gelben über. Letztere dem rhombischen System an und sind im Gegensatz zu de nicht dichroitisch. Beide Modifikationen liefern dasselbe Uret in verd. Lsgg. mit verschiedener Geschwindigkeit, ferner auch Na- und K-Salz. Letzteres wurde durch Jodäthyl in einen *Di* (hellorangefarbige Kristallaggregate, Smp. 89,5 bis 91°) übe welcher sich in den üblichen Lösungsmitteln mit gelber Farbe kalten Alkalien unl. ist. Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und H er das Chlorhydrat einer Base, welche auch bei der Reduk α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers entsteht [5]) (Smp. des Acety 92 bis 93°). Dem Diäthyläther kommt somit folgende Fo

$CO.C(NOC_2H_5).CH:CH.C(OC_2H_5):CH$. Daraus ist zu daß beim α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther ein Fall von De vorliegt [6]), die grünen Kristalle sind ein wahres o-Nitrosophen $(OH)(NO)(OC_2H_5)_{[1,2,5]}$, die gelben ein Chinonoxim, $CO.C(N$ $:CH.C(OC_2H_5):CH$.

Ferd. Henrich und H. Eisenach. Über die Einwirk salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther [7]). — Frühere von Henrich und Rhodius [8]) sind dahin zu berichtigen, daß b Rk. nur zwei ortsisomere Mononitrosoderivate entstehen. *β-Derivat* beschriebene Verb. (Smp. 138°) ist unreiner, isom *α-Nitrosoresorcinmonomethyläther*. Die labile Modifikation ist l und geht beim Erhitzen auf 130 bis 140°, sowie beim Liegen a

---

[1]) Verh. d. Ges. Deutscher Naturf. u. Ärzte 1903, II [1. Hälfte], Ref. Chem. Centr. 75, II, 1539. — [2]) Ber. 35, 4191. — [3]) J. pr. 70, 313—325; vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Vgl. C. Monatsh. Chem. 19, 548; JB. f. 1898, S. 1731. — [5]) Vgl. das folgend — [6]) Vgl. dagegen das vorangehende Referat. — [7]) J. pr. Chen 332—341. — [8]) Ber. 35, 1475.

…t in die stabile braungelbe über, doch ist sie relativ beständiger …labile Modifikation des Äthyläthers [1]). Die gelben Kristalle …n bei 158 bis 159°, sind nicht dichroitisch und prismatisch, …nen sind dichroitisch und rhombisch. Das Verhalten gegen …mittel und gegen Phenylcyanat ist dasselbe wie beim isomeren …er [1]), das *Urethan*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, schm. bei 162 bis 168°. Auch …lisalze sind dieselben; wie beim Äthyläther reagieren deren …gg. neutral und scheiden beim Versetzen mit HCl oder beim …ten eines elektrischen Stromes stets die stabile Modifikation … *Dimethyläther* (aus dem Ag-Salz), $C_8H_9O_3N$, bildet schöne, … Prismen, Smp. 115 bis 117°, ll. in A., Bzl., unl. in kalter … Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl liefert er ein Chlor-…aus dem bei der Acetylierung das schon früher [2]) beschriebene …*derivat* vom Smp. 92° erhalten wurde. Auch hier liegt somit …opie vor, die grüne Modifikation ist die wahre Nitrosoverb., …I)(NO)$(OCH_3)_{[1,3,5]}$, die stabile, braungelbe bis gelbe Modifi-…t ein Chinonoxim, CO.C(NOH).CH:CH.C(OCH_3):CH. *Fa.*

…go Kauffmann und Erwin de Pay. Herstellung des flüch-…troresorcins [3]). — Das *flüchtige Nitroresorcin*, $C_6H_3(NO_2)_{[2]}$ …], läßt sich in guter Ausbeute gewinnen, wenn Resorcin durch …en in *Resorcindisulfosäure* und diese durch Nitrieren in *Nitro-…disulfosäure* übergeführt wird. Letztere Verb. wird mit W. ge-…odurch die Sulfogruppen abgespalten werden. Beim Destillieren …Prod. mit zuletzt überhitztem Wasserdampf geht dann das sehr …fähige Nitroresorcin über. Orangerote Nadeln aus A., Smp. …ls Nebenprod. entsteht *4,6-Dinitroresorcin*, Smp. 212,5°. — …*rcindisulfosaures Kalium*, $C_6H(NO_2)(SO_3K)_2(OH)_2$, gelbe …n. *Se.*

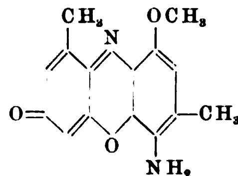
…rd. Henrich und F. Schierenberg. Über Derivate des …-5-äthoxyphenols [4]). — Beide Modifikationen des *α-Nitroso-…monoäthyläthers* [5]) liefern bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl …*rhydrat* des *α-Amidoresorcinmonoäthyläthers*, $C_6H_3(OH)(NH_3Cl)$ …$_{[1,2,5]}$, letzteres beim Erhitzen mit HCl auf 150° *4-Amido-*…[6]) [Smp. des Tetraacetylderivats [2]) 106 bis 108°]. *Monobenzoyl-…orcinmonoäthyläther* (dargestellt aus dem Chlorhydrat nach …n-Baumann), $C_{15}H_{15}O_3N$, Smp. 187°, ist ll. in Ä., Chlf., … in A., Bzl., Eisessig, wl. in CS_2 und P.Ä., ll. in kalter NaOH. …erem Kochen mit letzterer wird er zers. und in einen roten, …per verwandelt, bei der Dest. tritt Orthokondensation ein unter … von *μ-Phenyl-p-äthoxybenzoxazol*, $C_2H_5.O.C_6H_3.N:C(C_6H_5).O$, …e, brettartige Kristalle, Smp. 64 bis 66°, unl. in wäss. NaOH, …n organischen Lösungsmitteln. Die Lsgg. fluorescieren. *Di-…ivat* des *Amidoresorcinmonoäthyläthers*, $C_2H_5.O.C_6H_3(OCOCH_3)$ …CH_3), derbe Prismen, Smp. 91 bis 93° (vorher Sintern). Ein …Acetylderivat vom Smp. 132° konnte noch nicht näher unter-

[1]) …gl. das vorletzte Referat. — [2]) Ber. 35, 1475. — [3]) Ber. 37, 725—727; …f. 1903, S. 1275. — [4]) J. pr. Chem. [2] 70, 325—331. — [5]) Vgl. das …e Referat. — [6]) Vgl. Hendrich u. Wagner, Ber. 35, 4196.

sucht werden. Beim Einleiten von Luft in eine alkalische salzsauren Amidoresorcinmonoäthyläthers entsteht ein rotes *Phe derivat*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, Smp. 280° (unkorr.), wl. in kaltem A., leichter in heißem Bzl. *Acetylderivat* des Phenoxazinkörpers, C_{16} schöne Kristalle, l. in heißem Eisessig. *Chlorhydrat* des Phe körpers, $C_{14}H_{12}O_3N_2 . HCl$, dunkelviolett, unbeständig, beim Ko W. die HCl wieder abspaltend.

Ferd. Henrich, W. Meyer und R. Dorschky. Über des β-Amidoorcins [1]). — *Pikrat des β-Amidoorcins*, $C_{13}H_{12}O_9N$ aus Amidoorcinchlorhydrat und Pikrinsäure, Nädelchen, Zers. *Saures Sulfat des β-Amidoorcins*, $C_7H_9O_2N . H_2SO_4$. *Ferrocya stoffsaures β-Amidoorcin*, $4 C_7H_9O_2N . H_4Fe(CN)_6$, aus Amidoor hydrat und Ferrocyankalium. *Neutrales Oxalat des β-Ami* $2 C_7H_9O_2N . H_2C_2O_4$, aus salzsaurem Amidoorcin und Kaliu Nadeln. Bei Einw. von Br auf Amidoorcinchlorhydrat in Eis bei Zimmertemperatur entsteht ein Gemisch von *salzsaurem* un *wasserstoffsaurem Dibromamidoorcin*, aus dem sich durch Umkrist aus Eisessig zuweilen das salzsaure *Dibromamidoorcin*, C_7H_7 . HCl, gewinnen läßt. Wird das eben erwähnte Gemisch mit Es anhydrid erhitzt und und das Rk.-Prod. durch alkoh. KOH ve entsteht als Orthokondensationsprod. das *μ-Methyl-m-m-dibro o-toluoxazol*, $C_9H_7O_2NBr_2$, Smp. 221 bis 222°. Unterchlori wirkt auf Amidoorcinchlorhydrat unter Bildung der *Verb.* C_7 Smp. 97°, und der leichter l. *Verb.* $C_7H_6O_4Cl_2$, Smp. 117°, ein.

Ferd. Henrich und F. Schierenberg. Über ein Oxy produkt des Amidoorcinmonomethyläthers, $C_6H_2(OH)_{[1]}(NH_2)_{[2]}$ $(OCH_3)_{[5]}$ [2]). — In die alkalische Lsg. des obigen Äthers [3]) wu Woche lang Luft eingeleitet, wobei ein *Phenoxazinkörper*, $C_{15}H$ mit der wahrscheinlichen Formel



entsteht. Aus Bzl. rote, filzartig verwachsene Nädelchen, Smp. 260° (unkorr.), wl. in kaltem A. und Ä., l. in heißem Bzl. und l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, beim Kochen mit alko zers. Beim Erwärmen mit konz. HCl entsteht zuerst ein *Dichl* in hellroten, glänzenden Blättchen, welche aber schon beim A HCl abspalten und in das *Monochlorhydrat*, $C_{15}H_{14}O_3N_2 . HC$ gehen: grünschillernde Blättchen, unl. in Ä., l. in Essigäther Kochen mit W. oder A. zers. *Bromhydrat*, $C_{15}H_{14}O_3N_2 . HBr$ Beim Erhitzen des Phenoxazinkörpers mit $AlCl_3$ oder HCl a entsteht unter Abspaltung der Methoxylgruppe in sehr gering

---

[1]) Ber. 37, 1425—1428; vgl. JB. f. 1903, S. 1276 f. — [2]) J. p [2] 70, 365—374. — [3]) Vgl. Henrich u. Nachtigall, Ber. 36, 89 1903, S. 1277.

ein der Orseille ähnlicher Körper, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, in NH_3 mit
r Farbe l. *Monoacetylderivat* des Phenoxazinkörpers, $C_{15}H_{13}O_3N_2$
H_3, aus Bzl. hellorangegelbe, büschelförmig vereinigte Nädelchen
charfen Smp., über 265° Dunkelfärbung. Fast unl. in A. und Ä.,
heißem Bzl. und Chlf. Reduktionsprod. des Phenoxazinkörpers
Cl_2 und HCl: *Dichlorhydrat* des *Dihydroxyphenoxazinkörpers*,
$O_3N_2 . 2 HCl$, weiße, seideglänzende, sehr unbeständige Nädelchen.
ylderivat des Reduktionsprod., $C_{15}H_{13}O_3N_2(COCH_3)_3$, aus Bzl.
, büschelförmig verwachsene Kriställchen, Smp. 166 bis 167°, l.
ssig. Reduktion des Phenoxazinkörpers mit Zn-Staub und einem
h von Eisessig und Essigsäureanhydrid: *Diacetyldihydroderivat*,
$O_3N_2(COCH_3)_2$, farblose Blättchen oder Nädelchen, Smp. 211 bis
l. in A. und Chlf., wl. in Ä. *Bromid* des Phenoxazinkörpers,
O_3N_2Br, Smp. 212°, ll. in A. und Ä. *Fa.*

Rivière und G. Bailhache. Über das Vorkommen von Hydro-
im Birnbaum[1]). — Aus den frischen Blattknospen des Birn-
läßt sich durch Ausziehen mit kaltem A. und entsprechende
ing *Hydrochinon* gewinnen. Die Ausbeute beträgt 0,3 bis
oz., sie ist am höchsten in der Periode des stärksten Wachstums.
ospen des *Apfelbaumes* enthalten Hydrochinon nur spurenweise,
n viel *Phloridzin*, welches wiederum in den Birnbaumknospen
geringer Menge vorkommt. Somit scheint das Phloridzin für
ofelbaum, das Hydrochinon für den Birnbaum charakteristisch
. *Fa.*

Delange. Über zwei Homologe des Brenzcatechins[2]). — *Äthyl-*
nbrenzcatechin[3]) gibt mit PCl_5 bei 140 bis 150° *Dichlormethylen-*
hylbenzol, $C_2H_5-C_6H_3-O-CCl_2-O$, Sdp.$_{20}$ 133 bis 135°, letzteres
swasser und $CaCO_3$ *Äthylbrenzcatechincarbonat*, $C_2H_5-C_6H_3-O$
), farblose, bewegliche Fl., Sdp.$_{12}$ 135 bis 137°, beim Kochen mit
ylbrenzcatechin, $C_2H_5-C_6H_3(OH)_2$, Nadeln vom Smp. 39° (aus
Sdp.$_{19}$ 157 bis 160°, ll. in W. und allen organischen Lösungsmitteln.
ropylbrenzcatechin, $(CH_3)_2CH-C_6H_3(OH)_2$, Blättchen vom Smp. 78°
Ä.), Sdp. 270°, Sdp.$_{26}$ 167 bis 169°, entsteht beim Entmethylieren
propylveratrol mit HJ, sowie aus *Isopropylenbrenzcatechin (Di-*
seudosafrol) beim Erhitzen mit PCl_5. Zunächst entsteht hierbei
methylendioxyisopropylbenzol, $(CH_3)_2CH-C_6H_3-O-CCl_2-O$, farb-
, Sdp.$_{12}$ 131 bis 134°, aus diesem durch Eiswasser und $CaCO_3$
ylbrenzcatechincarbonat, ll. Nadeln, Smp. 41°, Sdp.$_{13}$ 135 bis 137°,
kochendes W. das Isopropylbrenzcatechin. *Fa.*

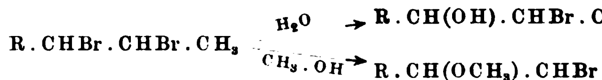
Delange. Über das Dichlormethendioxypropylbenzol und das
renzcatechincarbonat[4]). — Bei der Einw. von PCl_5 auf *Dihydro-*
) entsteht als primäres Prod. *Dichlormethendioxypropylbenzol*,
$C_6H_3-O-CCl_2-O$, als farblose, sehr unbeständige, an der Luft

Compt. rend. 139, 81—83; Bull. soc. chim. [3] 31, 1104—1107. —
t. rend. 138, 1701—1703. — [3]) Vgl. Klages, Ber. 36, 3595; JB. f.
1235. — [4]) Compt. rend. 138, 423—425. — [5]) Daselbst 130, 659.

rauchende Fl., Sdp.$_{10}$ 142 bis 145°. Es ist sehr reaktionsfähig mit W. *Propylbrenzcatechin* [1]), $C_3H_7-C_6H_3(OH)_2$. Als Zwi entsteht *Propylbrenzcatechincarbonat*, $C_3H_7-C_6H_3-O-CO-O$. bleibt bei dieser ersten Phase stehen, wenn dem W. $CaCO_3$ wird. Auch bei der Einw. von absolutem A. auf Dichlorme propylbenzol entsteht zuerst das Carbonat, alsdann freies Pr catechin. Mit Phenol reagiert das Chlorid unter Bildung vo *oxymethendioxypropylbenzol*, $C_3H_7-C_6H_3-O-C(OC_6H_5)_2-O$, w verd. Säuren in Propylbrenzcatechin, Phenol und CO_2 zerfäl eine dicke Fl., Sdp.$_{17}$ 256 bis 258°. Mit Essigsäureanhydrid, Eisessig liefert das Dichlormethendioxypropylbenzol wiederu brenzcatechincarbonat. Letzteres entsteht auch direkt aus Pr catechin und $COCl_2$. Im gereinigten Zustand hat es Sdp.$_{13}$ 13 Mit primären und sekundären Aminen liefert es *Urethane* d $C_3H_7-C_6H_3(OH)-O-CO-NRR_1$. Dasjenige des *Anilins* siedet das des *p-Phenetidins* bei 122°, das des *Methylanilins* bei 11

G. Bruni und E. Tornani. Über die Pikrate ungesätt bindungen [2]). — Das Verhalten gegen *Pikrinsäure* gibt ein und bequemes Mittel an die Hand, um zu unterscheiden, ob matische Verb. in der Seitenkette eine *Allyl-* oder eine *Prop* enthält: im ersteren Falle, z.B. beim *Methyleugenol*, *Safrol*, *Api* kein Pikrat, im letzteren bildet sich ein solches sehr leicht u sich schon durch eine rotbraune Färbung der Lsgg. bemerklic welche die *Dioxymethylengruppe* enthalten (Isosafrol, Isapiol), kristallisierte und ziemlich beständige, diejenigen mit der *Ox gruppe* (Isomethyleugenol, Asaron) liefern weniger gut krista und verhältnismäßig unbeständige Pikrate. *Pikrat* des *Ison nols*, $C_{17}H_{17}O_9N_3$, rotbraune Nadeln, Smp. 40 bis 45°, leicht z des *Asarons*, $C_{18}H_{18}O_{10}N_3$, schwarzbraune, wenig beständi Smp. 81 bis 82°; des *Isosafrols*, $C_{16}H_{13}O_9N_3$, glänzende, rot beständige Nadeln, Smp. 73°; des *Isapiols*, $C_{18}H_{17}O_{11}N_3$, Nädelchen, Smp. 89 bis 90°; des *Aneth-Isapiols*, $C_{18}H_{16}O_{11}N_3$ ständige, rote, nadelförmige Prismen, Smp. 81°. In Aceto zerfallen die Pikrate, wie Mol.-Beststt. ergaben, so gut wie voll ihre Komponenten.

C. Hell und H. Bauer. Aromatische Propenverb IV. Mitteilung: Isoeugenoläthyläther [3]). — Die Bromide des I äthyläthers, des Monobrom- und des Dibromisoeugenols zeig gemeinen dieselbe Reaktionsfähigkeit gegen W. und A., wie d des Isoeugenols selbst: sie tauschen bei Einw. wäss. Acetonlsg OH, bei Einw. von Methylalkohol Br gegen Methoxyl aus:



R.CHBr.CHBr.CH$_3$ —(H_2O)→ R.CH(OH).CHBr.C
R.CHBr.CHBr.CH$_3$ —($CH_3.OH$)→ R.CH(OCH$_3$).CHBr

[1]) Compt. rend. **130**, 659. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 184—187. — [3]) Ber. **37**, 1128—1132.

tionsfähigkeit der Bromide aromatischer Propenverbb. wird beeinflußt durch die An- oder Abwesenheit bestimmter Ele-r Radikale. — Aus dem Isoeugenoläthylätherdibromid werden ausnahmsweise 2 Atome Br abgespalten, das Reaktionsprod. faßbar. Aus Methylalkohol und dem Dibromid entsteht die $_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OCH_3).CHBr.CH_3$, Smp. 69 bis 70°. Acetonlsg. und Monobromäthylisoeugenoldibromid bildet sich *-methoxy-4-äthoxy-1-α-oxy-β-brompropylbenzol*, $C_6H_3(OCH_3)$ $CH(OH).CHBr.CH_3$, Smp. 106 bis 107°; *Methyläther*, Smp. °. — Zur Darst. von *Dibromäthylisoeugenoldibromid*, C_6HBr_2 $C_2H_5).CHBr.CHBr.CH_3$ (farblose Kristalle, Smp. 70 bis l Dibromäthyleugenol durch Kochen mit alkoh. KOH in *Di-isoeugenol*, $C_6H_2Br_2(OCH_3)(OC_2H_5).CH:CH.CH_3$ (Nadeln, °), umgelagert und an dieses Br in Chloroformlsg. addiert. bromid liefert beim Erwärmen mit W. ein *2,5-Dibrom-3-meth-xy-1-α-oxy-β-brompropylbenzol*, $C_6HBr_2(OCH_3)(OC_2H_5).[CH$ $Br.CH_3]$, Smp. 102 bis 103°, beim anhaltenden Kochen mit ohol farblose Kristalle der bei 63 bis 64° schm. *Verb.* C_6HBr_2 $C_2H_5).[CH(OCH_3).CHBr.CH_3]$. *Se.*

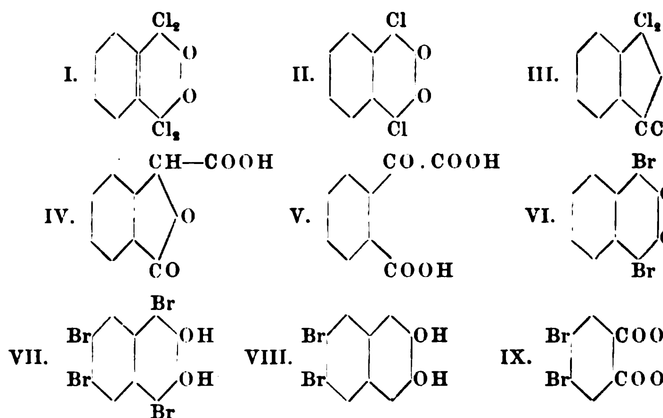
homs und A. Biltz. Über Derivate des Safrols und seine en zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron [1]). — *Dihydro-* sich durch HNO_3 leicht in ein Mono- und ein Dinitroderivat n, wogegen die Einführung einer dritten Nitrogruppe nicht *Nitrodihydrosafrol*, $C_6H_2(C_3H_7)(O_2CH_2)(NO_2)_{[1,3,4,6]}$, gelbe oder Prismen, Smp. 36°, kaum l. in sd. W., ll. in den üblichen itteln, etwas weniger in P.Ä., mit Wasserdämpfen flüchtig. Cl_3 läßt sich (in CS_2-Lsg.) die Methylendioxygruppe auf-es entsteht ein *Nitrophenol*, $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_2(NO_2)$, schwer nde Kristalle, Smp. 73°, sll. in W., beim Kochen mit W. zers. der Methylierung (mittels Dimethylsulfat bei 110°) über in *dromethyleugenol*, $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2(NO_2)_{[1,3,4,6]}$, gelbe vom Smp. 81° [2]). *Amidodihydrosafrol*, $C_{10}H_{13}O_2N$ (aus dem . und Na-Amalgam), weiße, sehr unbeständige Nadeln, Smp. $_{11,5}$ 156°, Sdp.$_{9,5}$ 154,5°. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{14}O_2NCl$, weiße mp. über 200° (Zers.). *Acetylderivat*, $C_{12}H_{15}O_3N$ (nach Paw-mittels Thioessigsäure dargestellt), schneeweiße Nadeln, Smp. *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{17}O_3N$, lange, weiße Nadeln, Smp. 151°, uft rot werdend. Beim Diazotieren usw. liefert das Amido-frol ein mit Wasserdämpfen flüchtiges *Phenol*, $C_6H_2(C_3H_7)$ $OH)_{[1,3,4,6]}$, aus W. feine, weiße Nadeln, Smp. 71 bis 72°, ch an der Luft braun färben. — *Dinitrodihydrosafrol*, C_6H $O_2)(O_2CH_2)(NO_2)_{[1,2,3,4,6]}$, gelbe, am Licht braun werdende , Smp. 121°. *Diamidodihydrosafrol*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, lange, weiße, t braun werdende Nadeln, Smp. 72°. *Monochlorhydrat*, NCl, lange, seidenweiche, sich am Licht rosa färbende Nadeln, ° (Zers.). *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{22}O_4N_2$, weiße, verfilzte Nadeln, °. Ein Acetylderivat war nicht zu erhalten. Bei der partiellen

---

rch. Pharm. **242**, 85—94. — [2]) Vgl. Thoms und Zernik, Ber. **36**, . 1903, S. 1287. — [3]) Ber. **35**, 111.

Reduktion des Dinitrodihydrosafrols mit $(NH_4)_2S$ wird die zu getretene Nitrogruppe red., es entsteht *Nitroamidodihydrosa* $(C_3H_7)(NH_2)(O_2CH_2)(NO_2)_{[1,2,3,4,6]}$, rotorangefarbige Blättch 76,5°. Läßt sich durch Diazotieren in sd. A. usw. in das schriebene Mononitrodihydrosafrol vom Smp. 36° überführe partielle Reduktion der zuerst eingetretenen Nitrogruppe gel — Bei der Verseifung mit $AlCl_3$ liefert *Nitrodihydromethyleuge* oben) in geringer Ausbeute ein *Nitrophenol*, $C_6H_2(C_3H_7)(O$ $(NO_2)_{[1,3,4,6]}$, Smp. 52°, welches sich durch Äthylieren, Redu Na-Amalgam und Oxydation mit CrO_3 überführen läßt in früher aus dem Dihydroasaron [1]) bzw. Dihydromethyleugeno tene *1-Propyl-4-methoxy-3,6-benzochinon*, $C_6H_2O_2(C_3H_7)(OC$ Smp. 111°. Daneben entsteht ein wasserhaltiger Körper vom mit 2 Methoxylgruppen.

Th. Zincke und K. Fries. Untersuchungen über 2, naphtalin [3]). — Beim Einleiten eines kräftigen Cl-Stromes kühlte eisessigsaure Lsg. des 2,3-Dioxynaphtalins entsteht *T 2,3-diketotetrahydronaphtalin* (I), $C_{10}H_4Cl_4O_2 . ^1/_2 H_2O$ (wenn ges lange, farblose Nadeln aus Bzl.-Benzin, Smp. 115°. Das T diketon (I) wird durch Erhitzen mit $SnCl_2$ in Eisessiglsg. zu *chlor-2,3-dioxynaphtalin* (II), $C_{10}H_6Cl_2O_2$, red. Lange, farblo Prismen aus Chlf., Smp. 181°. *Acetylverb.*, $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$, Sm Dichlordioxynaphtalin läßt sich nicht in ein Chinon überführen mit kalter HNO_3 (spez. Gew. 1,4) *Dinitrodichlor-2,3-diketot naphtalin*, $C_{10}H_8Cl_2N_2O_8$, lange, farblose Plättchen oder kl ausgebildete Täfelchen aus heißer HNO_3 oder heißem Bzl., S Zers. 155°. Das Tetrachlordiketon bildet mit abgekühlter, ko (spez. Gew. 1,5) eine *Salpetersäureverb.*, $C_{10}H_4Cl_4O_2 . HN$ Nadeln, schm. bei 152° unter heftiger Zers.; wahrscheinlich Salpetersäureester des Ketochlorids vor. Wird das Tetrachl mit HNO_3 (spez. Gew. 1,4) gekocht, so entsteht *Phtalsäure*.



[1]) Vgl. Thoms und Herzog, Ber. 36, 856; JB. f. 1903, S
[2]) Vgl. Thoms und Zernik, Ber. 36, 859; JB. f. 1903, S. 1287. - Chem. 334, 342—366.

Einw. von etwa 4%iger Chlorkalklsg. auf die Lsg. des Tetrachlor-
ns in Eisessig bildet sich *Tetrachlorketohydrinden* (III), $C_9H_4Cl_4O$,
farblose, trikline Säulen aus Benzin, Smp. 98°, welches beim
lassen in alkalischer Lsg. in *Phtalidcarbonsäure* (IV), $C_9H_6O_4$,
e Blättchen oder breite Nadeln vom Smp. 153° übergeht. Aus
Säure entsteht beim Erhitzen auf 215° unter Abspaltung von
htalid; wird sie mit Barytwasser behandelt, so erhält man das
nsalz der *o-Carbonmandelsäure*, $BaC_9H_6O_5$, H_2O, ein schwerl.
inisches Pulver. Wird Tetrachlorketohydrinden (III) in kalte
(spez. Gew. 1,5) eingetragen, so bildet sich *Phtalonsäure* (V).
$_5$, wohlausgebildete Prismen aus Bzl.-A., Smp. 145°. — o-Phenylen-
wirkt auf das Tetrachlordiketon (Eisessig-Lsg.) unter Bildung
chlor-2,3-naphtophenazin, $C_{16}H_8N_2Cl_2$, ein. Prachtvolle dunkel-
bläulich schimmernde Nadeln aus Chlf., Smp. 265°. — Aus
oxynaphtalin (1 Tl.) (warme Eisessiglsg.) und Br (2 Tle.) entsteht
brom-2,3-dioxynaphtalin (VI), $C_{10}H_6Br_2O_2$, lange, farblose, dicke
aus Chlf., Smp. 178°, wird durch $SnCl_2$ wieder in 2,3-Dioxy-
lin zurückverwandelt, läßt sich nicht in ein Chinon überführen,
mit HNO_3 (spez. Gew. 1,4) erhitzt, *Phtalsäure*. *Acetylverb.*,
Br_2O_4, dünne Blättchen, Smp. 175°. — Beim Eintragen von
Br in die Eisessiglsg. des Dioxynaphtalins (1 Tl.) bildet sich
7-Tetrabrom-2,3-dioxynaphtalin (VII), $C_{10}H_4Br_4O_4$, lange, farb-
adeln aus heißem Chlf., Smp. 242°. *Acetylverb.*, $C_{14}H_8Br_4O_4$,
vom Smp. 237°. Durch $SnCl_2$ in konz. Lsg. wird die Eisessig-
des Tetrabromids zu *6,7-Dibrom-2,3-dioxynaphtalin* (VIII),
Br_2O_2, red. Silberglänzende Blättchen aus Bzl., farblose, lange
aus verd. A., große, monokline Prismen aus wenig Eisessig,
17°. Bildet mit konz., gut gekühlter HNO_3 (spez. Gew. 1,51
2) *Dibromdinitro-2,3-diketotetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_8N_2Br_2O_8$,
verwachsene Säulen aus warmem Bzl., schm. unter Zers. bei
Wenn das Tetrabromderivat (VII) so lange mit 20 Tln. HNO_3
Gew. 1,4) erhitzt wird, bis keine nitrosen Dämpfe mehr ent-
n, so entsteht *4,5-Dibromphtalsäure* (IX)[1], $C_8H_4Br_2O_4$, lange
aus Eisessig, schm. bei 209° unter Abgabe von W., schm. nach
rstarren wieder bei 213 bis 214°. *Se.*

arbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.
ren zur Darstellung einer Chlor-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfo-
[D. R.-P. Nr. 153195][2]). — Durch Behandeln der Chromotrop-
oder deren Natriumsalzes mit unterchloriger Säure oder deren
bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt man eine *Monochlor-1,8-*
aphtalin-3,6-disulfosäure, welche, mit Diazokörpern vereinigt,
bstoffe mit blauerer Nuance als die entsprechenden Farbstoffe
romotropsäure liefert. *Sd.*

Auwers. Über Bildung und Spaltung von Diphenylmethan-
en[3]). — *Dibrom-p-oxybenzylbromid* kann durch Pyridin und
wie früher[4]) nachgewiesen, in *Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan*

JB. f. 1884, S. 1234; Ber. 17, 2485 (Blümlein); Ber. 34, 2741
). — [2]) Patentbl. 25, 1160. — [3]) Ber. 37, 1470—1479. — [4]) JB. f.
1282; Ber. 36, 1878 (Auwers).

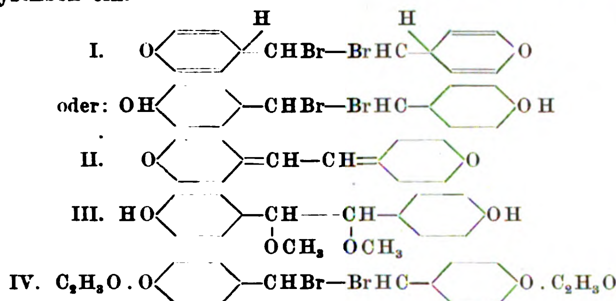
übergeführt werden. Diese Überführbarkeit in Diphenylmethan ist eine allgemeine Eigenschaft der Pseudophenole und gewis wandlungsprodd. dieser Verbb. Aus dem p-Xylidin läßt sich n Verfahren von Eberhardt und Welter[1]) ein Tetramethyl-p- diphenylmethan darstellen, welches beim Diazotieren in heißer Lsg. ein mit dem *Tetramethyl-p-dioxydiphenylmethan* (Smp. 181 identisches Phenol liefert. Die Spaltbarkeit derartiger Diphenyl abkömmlinge (u. a. bei der Bromierung) wächst mit der Zah Mol. vorhandenen Methylgruppen. Auch das Verhalten subst m-Oxybenzylhaloide gegen wäss. Alkali wird durch die Anwesen Methylgruppen stark beeinflußt[2]). Denselben Einfluß des Meth man bei den Verbb., die bei der Umsetzung von Pseudophen organischen Basen entstehen. — Bei der Überführung der Ve Dibrom-p-oxypseudocumylbromids mit organischen Basen (P Methylamin, Diäthylamin usw.) in ein *Tetramethyltetrabrom-p-phenylmethan* läßt sich bei Anwendung bestimmter Vorsichtsm nach C. Kipke neben dem Diphenylmethanderivat die Methy der betreffenden organischen Base gewinnen. Diese Methyl sind jedoch leicht zersetzbar, so daß man gewöhnlich nur ihre Sp prodd., die organischen Basen, erhält. Alle Rkk., die von den phenolen und ihren Abkömmlingen zu Diphenylmethanderivaten verlaufen nach dem Schema: $2\,C_6 \ldots (CH_2R)(OH) = HO \ldots$ $.\,C_6 \ldots OH + CH_2R_2$. — Die Kondensation der Pseudophenole m von der Art des Dimethylanilins wird[3]) nicht durch deren N-At mittelt. Es entstehen also keine Ammoniumverbb., sondern die kette $-CH_2X$ der Pseudophenole greift in den Kern des Dimeth ein, es kommt also auch bei dieser Umsetzung zur Bildung phenylmethanderivaten.

Tibor Széky. Nitroderivate des p-Diphenyloldimethylme — Die obige Verb. gibt beim Nitrieren in Eisessiglsg. *Dinitr phenyloldimethylmethan*, $(CH_3)_2C[C_6H_3(OH)(NO_2)]_2$, goldgelbe Smp. 133°, ll. in Ä. Die Stellung der Nitrogruppen ist noch ni geklärt. *Na-Salz*, dunkelrot. *Diacetylverb.*, $C_{19}H_{18}O_8N_2$, Taf Smp. 150°. Gibt, wie auch die freie Base, bei der Reduktion und HCl *Diamino-p-diphenyloldimethylmethan*, grauweiße Nadel 218 bis 219°, unl. in Ä. und W. Die *Diacetylverb.* ist ll. in Die Diaminoverb. gibt in alkoh. Lsg. mit 2 Moll. Salicylaldeh *oxybenzylidendiamino-p-diphenyloldimethylmethan*, $(CH_3)_2C[C_6H$ $:CH.C_6H_4.OH]_2$, orangerote Nadeln, swl. in organischen Lösung mit Br verharzend. Das Diazochlorid des Diamins gibt mit β einen dem Fuchsin ähnlichen roten Farbstoff, das *p-Diphenylol methanbisazodi-β-naphtol*, $(CH_3)_2C[C_6H_3(OH).N:N.C_{10}H_6(O$ *Tetranitro-p-diphenyloldimethylmethan*, $(CH_3)_2C[C_6H_2(OH)(NO_2$ gelbe Kristalle, Smp. 231 bis 232°, ll. in heißem W. und Alkali Schmelzen explodierend, entsteht beim Nitrieren des *p-Diacetyldi dimethylmethans* (weiße Tafeln, Smp. 78°) in Eisessiglsg.

---

[1]) JB. f. 1894, S. 1318; Ber. 27, 1804. — [2]) Vgl. JB. f. 1899, Ber. 32, 3583 (Auwers). — [3]) Nach Auwers und W. Strecker. — d. med.-naturw. Sektion d. Siebenb. Museumsvereins 1904, S. 1— Chem. Centr. 75, II, 1737.

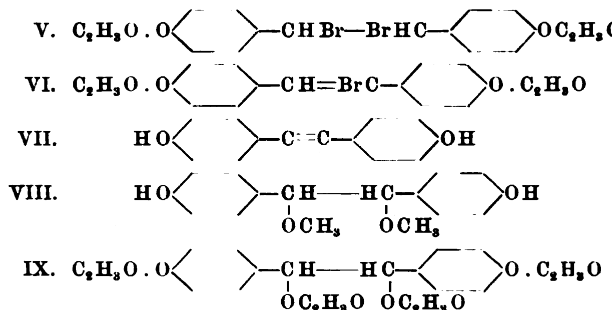
Th. Zincke und S. Münch. Über p-Dioxystilbenpseudobromid, ...nchinon und Umwandlungsprodukte [1]). — *p-Dioxydibenzylpseudo...mid (p-Dioxystilbendibromid, „Pseudodibromid")* (I), $C_{14}H_{12}Br_2O_2$, ...sich durch langsames Eintropfen einer eiskalten Lsg. von 4,5 g Br ... ccm Ä. in ebensoviel Ä., in dem 5 g fein zerriebenes p-Dioxystilben ...ilt sind, erhalten. Kleine Blättchen, aus w. Aceton gut ausgebil... Nadeln, bei zu langem Erhitzen mit Aceton tritt Rückbildung von ...xystilben ein.



... das „Pseudodibromid" in Ä. verteilt und diese Mischung mit ...iger Natriumacetatlsg. bis zur völligen Zers. durchgeschüttelt, so ...eht *Stilbenchinon (Dibenzylidenchinon)* (II), $C_{14}H_{10}O_2$, kleine, hell... Nadeln, wird durch $SnCl_2$ zu p-Dioxystilben red., liefert mit HCl ...essiglsg. das *„Pseudochlorid"*, $C_{14}H_{12}Cl_2O_2$, gut ausgebildete, dicke ...ln, mit Acetylbromid einen weißen, kristallinischen Körper (farb... Nädelchen aus Eisessig, Smp. 215°), welcher mit dem schwerl. *...additionsprod.* des *p-Diacetoxystilbens* (vgl. S. 1474) identisch ist. *...hinhydron*, kleine Nädelchen, läßt sich darstellen durch Zusammen...en von Stilbenchinon mit p-Dioxystilben bei Ggw. von Ä., durch ...teln von in Ä. verteiltem „Pseudodibromid" und p-Dioxystilben ...atriumacetatlsg., beim Oxydieren des p-Dioxystilbens mittels Eisen...id, sowie durch längeres Schütteln des in Ä. verteilten „Pseudo...ids" mit W. — Wenn das „Pseudodibromid" mit Ä. angerührt ...durch Methylalkohol in Lsg. gebracht wird, so bildet sich zunächst *...hinonform des p-Dioxyhydrobenzoindimethyläthers*, $C_{16}H_{18}O_4$, eine ...unbeständige Verb., kleine, farblose Nädelchen, aus deren Lsg. in ...i Säuren den *Dioxyhydrobenzoindimethyläther* (III), $C_{16}H_{18}O_4$, aus... Große, tafelförmige, monokline Kristalle aus Methylalkohol, ... bei 220° unter Zers.; *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{22}O_6$, Nadeln aus A., ... 153°. Der stereoisomere *Dioxyisohydrobenzoindimethyläther* (III) ... sich neben der Hydroverb., wenn das „Pseudobromid" in kalte ...ylalkoh. KOH-Lsg. eingetragen, der Methylalkohol verdampft, mit ...rdünnt und mit Säure ausgefällt wird. Das in Bzl. leichter lösliche *...tat* der Isohydroverb. bildet farblose Nädelchen, Smp. 91°. — Beim ...rmen von „Pseudobromid" (5 g) mit Essigsäureanhydrid (20 ccm) ...ur völligen Lsg. entstehen beide Formen des *p-Diacetoxydibenzyl...mids* (IV), $C_{18}H_{16}Br_2O_4$, nebeneinander. Die Hydrobenzoinverb. ...e Nadeln, schm. unter Zers. bei 215°) scheidet sich zuerst aus, aus

[1]) Ann. Chem. 335, 157—191; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1278, 1282.

der Essigsäureanhydridlauge wird die isomere Isohydrobe (große, an der Luft verwitternde Kristalle, schm. unter Zers. in nicht ganz reinem Zustande gewonnen. — Die Addition v Cl an das p-Diacetoxystilben ist leicht ausführbar, es entst zwei isomere Verbb. nebeneinander, von denen wahrscheinlic der Hydrobenzoinreihe, die andere der Isohydrobenzoinreihe *p-Diacetoxydibenzyldibromid (p-Diacetoxystilbendibromid)*, C_{18} (V), identisch mit der Verb. aus Stilbenchinon und Acetylbro durch Einw. von Br auf in CS_2 verteiltes Diacetoxystilben er



Hydrobenzoinverb., farblose Nadeln vom Smp. 215° (Zers.), benzoinverb., dicke Nadeln aus heißem Benzin oder A., Smp. vorsichtigem Erhitzen auf 170° geht die Isohydrobenzoinve höher schm. Hydrobenzoinverb., welche von vornherein in über Menge entsteht, über. *p-Diacetoxydibenzyldichlorid (p-Diacet dichlorid)*, $C_{18}H_{16}Cl_2O_4$, läßt sich gewinnen durch Einw. vo Kühlung auf in Eisessig verteiltes Diacetoxystilben. Die Iso steht hierbei in größerer Menge. Hydrodichlordiacetat, lang Nadeln aus heißem Eisessig, schm. unter Zers. bei 220°, Isohyd acetat, Nadeln aus Methylalkohol, Smp. 132°. Beim Erhi freier Flamme geht die Iso- in die Hydrobenzoinverb. über. entsteht beim Erhitzen des Dibrom- und des Dichloradditionsp Abspaltung von Halogenwasserstoff *p-Diacetoxystilbenmonobr* $C_{18}H_{15}BrO_4$, farblose Nadeln aus heißem A., Smp. 126 bis *p-Diacetoxystilbenmonochlorid*, $C_{18}H_{15}ClO_4$, längliche, farblose, teristischer Weise die Bildung flüssiger Kristalle zeigende Blät heißem A., schm. bei 125 bis 126° zur trüben Fl., welche g klar wird. Beide Monohalogenverbb. geben beim Erhitzen i in heißem Methylalkohol mit KOH *p-Dioxytolan* (VII), $C_{14}H_{10}$ aus verd. A., Smp. 220 bis 225°; *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4$, lan Smp. 198°. Das Dichloradditionsprod. liefert beim Erhitzen m alkoh. KOH *p-Dioxyhydrobenzoindimethyläther* (VIII), $C_{16}H_{18}$ harte, monokline (?) Kristalle aus Methylalkohol, schm. bei 2 Zers. Als Nebenprod. entsteht *p-Dioxytolan.* Bei Einw. in Acetonlsg. auf das Dichloradditionsprod. konnte nur *p-D* nachgewiesen werden. Beim Kochen der Dihalogenadditions geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entste zeitig *Tetraacetyldioxyhydro-* und *-isohydrobenzoin* (IX), $C_{22}H$ Isohydroverb. nur in sehr geringer Menge. Das Hydrobenz

benzolhaltige Nadeln aus Bzl., schm. bei 172 bis 173°, das leichter ydrobenzoinderivat, feine Nädelchen aus heißem A., schm. bei 124 5°. Außerdem bildet sich in erheblicher Menge p-Diacetoxy-
. *Se.*

ranz Knesch in Berlin. Verfahren zur Herstellung von o-Dibindungen mehrkerniger Kohlenwasserstoffe aus den entsprechen-Chinonen. [D. R.-P. Nr. 151 981][1]). — Man erhält *o-Dioxyverbb.* *rniger Kohlenwasserstoffe* (Phenanthren, Chrysen, Reten usw.) Überführung der entsprechenden o-Chinone in die Bisulfitverbb. eduktion der letzteren mit Metallpulver (Fe, Zn usw.) in wäss. ler Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Die erhaltenen Prodd. in Form ihrer Acetyl- und Benzoylverbb. als pharmazeutische ate Verwendung finden. *Oett.*

. Einhorn, J. Cobliner und H. Pfeiffer. Über das Pyrogallol[2]). m Einleiten von 80 g bzw. 120 g Phosgen in eine Lsg. von 100 g llol in 200 g Pyridin und 400 g Xylol entsteht das *innere Pyro-arbonat*, $(HO)_3C_6H_3(O_2)_{[1,2]}CO$, Nadeln oder Tafeln, Smp. 132 3°, bzw. das *Dipyrogalloltricarbonat*, $CO[O.C_6H_3(O_2)CO]_2$, Blätt-Smp. 177°. *Benzoylpyrogallolcarbonat*, $(C_6H_5CO.O)_3C_6H_3(O_2)CO$, rogallolcarbonat und Benzoylchlorid, Smp. 149°. *Pyrogallolkohlen-ethylester*, $(CH_3OOC.O)_3C_6H_3(OH)_{2[1,2]}$, aus Pyrogallolcarbonat und lalkohol, Smp. 120°. *Pyrogallolkohlensäureäthylester*, $C_9H_{10}O_5$, 4°. Sekundäre und primäre Basen wirken auf das Carbonat unter g der am N substituierten Pyrogallolkohlensäureamide ein, als prodd. bilden sich bei Verwendung primärer Basen der aromati-Reihe die entsprechenden Harnstoffe: *Pyrogallolkohlensäurediäthyl-* $[(C_2H_5)_2N.CO.O]_3.C_6H_3(OH)_{2[1,2]}$, aus dem Carbonat und Diäthyl-Tafeln, Smp. 149°; *Pyrogallolkohlensäurepiperidid*, $C_5H_{10}N.CO.O$ $(OH)_2$, Nadeln, Smp. 161°; *Pyrogallolkohlensäureanilid*, $C_6H_5.NH$ $.C_6H_3(OH)_2$, Nadeln, Smp. 141°; *Pyrogallolkohlensäure-p-phenetidid*, $C_6H_3.O.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, Nadeln, Smp. 162°; *Pyrogallol-atchinolin*, $C_{16}H_{11}O_4N$, Nadeln, Smp. 103°; *Pyrogallolcarbonattri-nin*, $C_{20}H_{23}NO_8$, Nadeln, Smp. 111°. *Monobrompyrogallolcarbonat*, $_3H_2Br(O_2)CO$, aus dem Carbonat und Br in Chloroformlsg., farb-ristalle, Smp. 155°, liefert beim Erwärmen mit W. unter CO_2-ltung *4-Monobrompyrogallol* (?), $C_6H_5O_3Br$, Prismen, Zers. bei etwa Bei weiterer Einw. von Br auf Monobrompyrogallolcarbonat ent-*Dibrompyrogallolcarbonat*, $C_7H_2O_4Br_2$, Nadeln, Smp. 146°, welches Kochen mit W. in CO_2 und *4,6-Dibrompyrogallol* (?), $C_6H_4O_3Br_2$, , schm. bei 158° unter Dunkelfärbung, zers. wird. Durch Nitrieren yrogallolcarbonat mit H_2SO_4—HNO_3 läßt sich *Nitropyrogallol-at*, $C_7H_3NO_6$, bei 148 bis 149° schm. Nadeln, erhalten, welches Alkalien und durch Erwärmen mit W. in CO_2 und *4-Nitropyro-* $C_6H_5O_5N$, zu Warzen vereinigte Nadeln vom Smp. 162°, gespalten Salze des 4-Nitropyrogallols: *Dikaliumsalz*, $C_6H_3O_5NH_2$; *Di-iumsalz*, $C_6H_9O_5N_3$; *Chinolinsalz*, $(NO_2)(HO)C_6H_2(O.HNC_9H_7)_2$, 74°. *Nitropyrogallolkohlensäureäthylester*, $C_6H_2(NO_2)(OH)_2.O$ C_2H_5, Blättchen, Smp. 134°; hieraus entsteht durch Erwärmen mit

Patentbl. 25, 965. — [2]) Ber. 37, 100—123.

Br in Chlf.-Lsg. *Bromnitropyrogallolkohlensäureäthylester*, C_6H $(OH)_2.O.COOC_2H_5$, Nadeln, Smp. 172°. Wird die Lsg. des Ni gallols in w. Chlf. mit Br gekocht, so entsteht unter BrH-Entw *nitropyrogallol*, $C_6H_4O_5NBr$, gelbe Warzen, Smp. 122°. *Benzoyl pyrogallol*, $NO_2.C_6H_2(OH)_2.O.CO.C_6H_5$, Nädelchen, schm. bei 21 Zers.; *Triacetyl-4-nitropyrogallol*, $NO_2.C_6H_2(O.COCH_3)_3$, Nade 85°. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf die alkalische Lsg. de pyrogallols bildet sich *4-Nitropyrogalloltrimethyläther*, $NO_2.C_6H_2$ farblose Kristalle, Smp. 44°. Beim Reduzieren von Nitropyrog Sn und HCl entsteht *salzsaures 4-Amidopyrogallol*, $(HO)_3C_6H_2.N$ feine Nadeln; hieraus durch Erhitzen mit Benzoylchlorid unt Entw. und Abspaltung von W. *Bisbenzoyloxyphenylbenzoxazol*, C_{27} weiße Nadeln, Smp. 144°. Erhitzt man salzsaures Amidopyrog CO_2-Strome mit W. auf 115°, so bildet sich *1,2,3,4-Tetrao (Apionol)*, $C_6H_6O_4$, feine farblose Nadeln, Smp. 161°. *Tetraacetox* $C_6H_2(O.COCH_3)_4$, Nadeln, Smp. 136°; *Tetrabenzoyloxybenzol*, $.COC_6H_5)_4$, Blättchen. *4,6-Dinitropyrogallol*, $C_6H(NO_2)_2(OH$ sich ebenfalls durch Nitrieren von Pyrogallolcarbonat bei — halten. Lange gelbe Nadeln, Smp. 208°. Das als Zwischenpr stehende Dinitropyrogallolcarbonat zerfällt in Berührung mit E in CO_2 und Dinitropyrogallol. *Triacetyl-4,6-dinitropyrogallol* $C_6H(O.COCH_3)_3$, Blättchen, Smp. 154°. Durch Sn und HCl nitropyrogallol zu *salzsaurem 4,6-Diamidopyrogallol*, $(HO)_3C_6$ $.HCl)_2$, farblose Nadeln, red., welches beim starken Erhitzen mit chlorid im Ölbade unter HCl-Entw. in *Benzoyloxy-μ-μ'-diphenyl oxazol*, $C_{27}H_{16}O_4N_2$, farblose Nadeln, Smp. 291°, übergeht. W saures Diamidopyrogallol mit W. im CO_2-Strome auf 115° er entsteht in geringer Menge *Pentaoxybenzol*, $C_6H(OH)_5$ [1]), klein chen. *Pentaacetoxybenzol*, $C_6H(O.COCH_3)_5$, farblose Nadeln, s 165° unter Zers.

Arthur George Perkin und Frederick Mollwo P Studien über die elektrolytische Oxydation von Phenolen. I [2]). – Elektrolyse von *Pyrogallol*, gelöst in einer 15%igen Na_2SO_4-Ls rende Anode aus Pt, läßt sich in hoher Reinheit und einer durc lichen Ausbeute von 36,4 Proz. *Purpurogallin*, $C_{11}H_8O_5$, g *Acetylderivat*, gelbe Nadeln, Smp. 184 bis 186°. *Gallussäur* unter ähnlichen Bedingungen (Elektrolyt: eine 15%ige, mit Es angesäuerte Lsg. von Na- oder Ammoniumacetat) *Purpurogalli säure*, $C_{12}H_8O_7$, orangegelb, kristallinisch, Ausbeute 20 bis 50 Pr

J. Herzig und J. Pollak. Über die isomeren Pyrogal II. Mitteilung [3]). — *Monomethylätherpyrogallocarbonsäure*, C_6H_2 $(OH)_2(COOH)$, wird in geringer Ausbeute erhalten durch Beh von *Pyrogallocarbonsäureester* [4]) mit Diazomethan und Verseif Reaktionsprod. Aus W. lange weiße Nadeln, Smp. 204 bis 206° (

---

[1]) JB. f. 1903, S. 1289 (Wenzel u. Weidel); Wenzel, Chem 1902, S. 943. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 243—247; vgl. auch JB. f. 1903, — [3]) Wien. Akad. Ber. 113, 99—117; vgl. die vorläufige Mitteilung 660; JB. f. 1903, S. 1400. — [4]) Vgl. Herzig u. Pollak, Monatsh 23, 700.

bei 230° CO_2 ab und liefert *Pyrogallolmonomethyläther*, C_6H_3 $(OH)_{2\,[1,2,3]}$, nadelförmige Kristalle, Smp. 37 bis 40° (unkorr.), $_{16}$ 146 bis 147° (unkorr.), l. in Alkalien mit brauner bis schwarzer Sehr verd. Lsgg. geben mit $FeCl_3$ eine rasch verschwindende Violett-. *Acetylderivat*, $C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$, aus A. weiße Blättchen, bis 93° (unkorr.). — *Pyrogalloldimethyläther* (von Otto Breyer). derholter Behandlung des Pyrogallocarbonsäuremethylesters mit ethan oder mit KOH und Dimethylsulfat wurde ein Gemisch des l *Trimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylesters* erhalten. Durch KOH lassen sich beide trennen. Der kalilösliche Diätherester, $CH_3)_2(OH)(COOCH_3)_{[1,2,3\,4]}$, schmilzt, aus A. umkristallisiert, bis 78° (unkorr.), die freie *Dimethylätherpyrogallocarbonsäure Trioxybenzol-3,4-dimethyläther-1-carbonsäure)*, aus W. umkristal-bei 169 bis 172° (unkorr.). Bei wiederholtem Erhitzen auf 200° sich fast quantitativ überführen in *Pyrogalloldimethyläther Trioxybenzol-1,2-dimethyläther)*, $C_6H_3(OCH_3)_2(OH)_{[1,2,3]}$, Fl., 22 bis 123° (unkorr.), $Sdp._{700}$ 233 bis 235°. Ist auch durch ltemischung nicht zum Erstarren zu bringen und liefert bei der on mit $FeCl_3$ oder CrO_3 kein Coerulignon. *Benzoylderivat*, C_6H_3 $_2(OCOC_6H_5)$, lange farblose Nadeln, Smp. 55 bis 57° (unkorr.). lange, gelbe Nadeln, Smp. 65 bis 70°, beim Umkristallisieren zers. Erhitzen mit Jodmethyl und KOH in methylalkoh. Lsg. läßt sich ethyläther in den *Pyrogalloltrimethyläther*, Smp. 45° (unkorr.), ren. Der kaliunl. Triätherester (s. o.) gibt bei längerem Kochen oh. KOH die freie *Trimethylätherpyrogallolcarbonsäure*, C_6H_2 $_3COOH$, Smp. (nach wiederholtem Umkristallisieren aus W.) 99°. *Monomethyläthergallussäuremethylester* wurde in äth. Lsg. azomethan behandelt. Hauptprod.: *Trimethyläthergallussäure-ster*, $C_6H_2(OCH_3)_3(COOCH_3)$, Smp. 80 bis 82° (unkorr.). Die *riäthersäure* schmilzt bei 167 bis 169° (unkorr.). Endlich wurde ie *Dimethyläthergallussäure* [1]) in den *Methylester* übergeführt: $CH_3)_2(OH)(COOCH_3)$, aus A. Kristalle vom Smp. 81 bis 83°). Da der *Syringasäuremethylester* den Smp. 83,5° zeigt, so die Frage, ob die beiden Säuren stellungsisomer sind, noch nicht den werden. *Fa.*

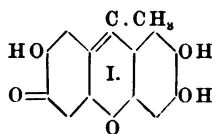
Herzig und J. Pollak. Über die isomeren Pyrogalloläther. eilung [2]). — Durch partielle Methylierung des *Pyrogallols* wurde nisch zweier Mono- und verschiedener Diäther erhalten; die n geben ölige, die ersteren feste Acetylprodd., und die beiden Acetylprodd. lassen sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit ahezu quantitativ trennen. Der in A. schwerer l. *Pyrogallol-monomethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)_{2\,[1,2,3]}$, Smp. 90 bis 93°), erwies sich als identisch mit dem schon bekannten [3]). Er rikline Tafeln (Abbildung und kristallographische Beschreibung) fert bei der Verseifung mit verd. H_2SO_4 den *Pyrogallolmono-ther*, $C_6H_3(OCH_3)(OH)_{2\,[1,2,3]}$ [3]), Smp. 38 bis 41°. Der in A. ll. *loldiacetylmonomethyläther*, $C_6H_3(OCOCH_3)(OCH_3)(OCOCH_3)_{[1,2,3]}$,

Vgl. Herzig u. Pollak, Monatsh. Chem. 23, 704. — [2]) Wien. Akad. , 547—555. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat.

bildet monokline Tafeln (Abbildung und kristallographische B bung) vom Smp. 51 bis 54° (unkorr.) und liefert bei der Ve den bisher nicht bekannten *Pyrogallolmonomethyläther*, C_6H_3(OH $(OH)_{[1,2,3]}$, Smp. 85 bis 87° (unkorr.), $Sdp._{24}$ 154 bis 155°. Hoffmann - La Roche u. Co.[1]) als Pyrogallolmonomethyläth gesprochene Körper (Smp. 67°) ist wahrscheinlich ein Guajaco Es sind nunmehr alle theoretisch möglichen Methyläther des Py bekannt. Ferner ergaben die Arbeiten der Vff., daß in allen Fä zur COOH-Gruppe m-ständige OH-Gruppe sich ebenso leicht al läßt wie die p-ständige, die o-ständige dagegen ungleich schwieri

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin fahren zur Darstellung von Glycolsäuren des Pyrogallols und Alkyläther. [D. R.-P. Nr. 155 568][2]). — Durch Einw. von Mo essigsäure auf Pyrogallol und dessen Alkyläther bei Ggw. von erhält man *Glycolsäuren des Pyrogallols oder dessen Alkyläther*, z. *gallolmonoglycolsäure*, $C_6H_3(OH)_{2[1,2]}O.CH_2COOH_{[3]}$. Die Sub sollen in der Photographie, bei der Darst. von Farbstoffen und Dermatotherapie Verwendung finden.

C. Liebermann und S. Lindenbaum. Über die Kond des Oxyhydrochinons mit Aldehyden[3]). — Aldehyde wurden m nolen in wäss.-alkoh. Lsg. im Wasserbade bei Ggw. von sta H_2SO_4 kondensiert. Aus Benzaldehyd (8 g, 1 Mol.), Oxyhydr (20 g, 2 Moll.), gelöst in A. (200 ccm), entsteht beim Erhitzen m H_2SO_4 (32 g) und W. (100 ccm) der Farbstoff *Phenyltrioxy* $C_{19}H_{12}O_5$, ein orangeroter Niederschlag, dessen alkoh. Lsg. sta grün fluoresciert, der sich in Alkali mit schön carminroter Fa und die gewöhnlichen oxydischen Beizen intensiv färbt. Durch Z und HCl wird der Farbstoff zu seiner Leukoverb., dem *9-Phenyl-* *tetraoxyxanthen*, $C_6H_5.CH[C_6H_4(OH)_2]_2O$, red. *Phenyltriacetoxy* $C_{19}H_9(C_2H_3O)_3O_5$, orangegelbe Nadeln, Smp. 230 bis 233°. *Schwef* *Phenyltrioxyfluoron*, direkt aus den Komponenten dargestellt, v sich mit Essigester zu $C_{19}H_{12}O_5 . H_2SO_4 + C_4H_8O_2$, kleine goldgl Blättchen. Die Bildung des Phenyltrioxyfluorons kann zur Erk von noch 0,1 bis 0,2 mg Oxyhydrochinon benutzt werden. Form gibt mit Oxyhydrochinon keinen Farbstoff, sondern ein farblose *oxydiphenylmethan (Methylenbisoxyhydrochinon)*, $CH_2[C_6H_2(OH)_3]$ glänzende Nädelchen aus heißem W., Smp. 227 bis 230°; *Ac* $C_{13}H_6O_6(C_2H_3O)_6$, Smp. 152 bis 155°. Dagegen bildet Acet (Paraldehyd, etwa $1^1/_4$ Moll.) mit Oxyhydr (1 Mol.) wieder einen Farbstoff, das *Methy* *fluoron* (I), ein rotes Pulver, dessen alk H_2SO_4-Lsgg. gelb sind und gelb fluorescie alkalische Lösung ist fuchsinrot. Der F färbt die oxydischen Beizen sehr lebhaft. Da ähnlichen Versuchsbedingungen gewonnene *Kondensationsprod* *Benzaldehyd* und *Pyrogallol* (je 1 Mol.), $C_{13}H_{10}O_3$, ist kristallinis



---

[1]) Patentbl. 21, 569. — [2]) Daselbst 25, 1737. — [3]) Ber. 37, 117 — [4]) JB. f. 1872, S. 391 (Baeyer); f. 1886, S. 1282; Ber. 19, 1388 (M und Ryder).

und schm. oberhalb 300°, ebenso die *Acetylverb.*, $C_{13}H_7O_3(C_2H_3O)_3$. us Benzaldehyd und Phloroglucin läßt sich ein farbloses Kononsprod. erhalten. *Se.*

Liebermann und S. Lindenbaum. Über die Kondensation yhydrochinons mit Aldehyden [1]). — Zur bequemen Darst. des *rioxyfluorons* und der Oxyfluorone anderer Aldehyde empfiehlt e vorherige Bereitung der gut kristallisierenden Sulfate dieser ffe. Nachdem in den Trioxyfluoronen das Färben der oxydischen erreicht ist, sind die im Benzaldehydrest weiter hinzukommenden ppen von sehr geringem Einfluß auf den Farbenton und die Art bens. Die betreffenden Farbstoffe sind sehr schöne Beizfarbstoffe. licylaldehyd entstehen Fluoron- und Xanthenverb. nebeneinander. Darst. des *9-Methyl-2,3,7-trioxyfluorons*, $C_{14}H_{10}O_5$, wird durch von verd. H_2SO_4 zu der alkoh. Lsg. von Oxyhydrochinon (4 g) raldehyd (2 ccm) das Fluoronsulfat und aus diesem durch Fällen neißen alkoh., mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. mit heißem W. das selbst abgeschieden. *Acetylverb.*, $C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, Smp. 225 °. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf die wäss.-alkoh. Lsg. von rochinon (2 Moll.) und Protokatechualdehyd (1 Mol.) entsteht st das *Sulfat des Phenylpentaoxyfluorons*, $(C_{19}H_{12}O_7)_2H_2SO_4 + H_2O$ rote, kleine glänzende Blättchen), hieraus durch Kochen mit W. *henyl-2,3,7,3',4'-pentaoxyfluoron*, $C_{19}H_{12}O_7$, orangerote, metallisch de Nädelchen, Smp. über 300°. *9-Phenyl-2,3,7,4'-tetraoxy-* $C_{19}H_{12}O_6$, aus Oxyhydrochinon und p-Oxybenzaldehyd; *Acetyl-* $C_{19}H_8O_6(C_2H_3O)_4$, Smp. 242 bis 243°. *9-Phenyl-2,3,7,2'-tetra-on*, $C_{19}H_{12}O_6$, aus *Oxyhydrochinon* (2 Moll.) und Salicylaldehyd); *Acetylverb.*, $C_{19}H_8O_6(C_2H_3O)_4$, Smp. 223 bis 224°. Die Mutteres entsprechenden Fluoronsulfats enthält das *2,3-Dioxyxanthen*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O}{>}C_6H_2(OH)_{2\,[1,2]}$, glänzende Blättchen, Smp. 173 bis 175°. *ldioxyxanthen*, $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$, Smp. 110°, hieraus durch mit CrO_3 in Eisessiglsg. *Diacetyldioxyxanthon*, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}{>}C_6H_2$ $O)_2$, Smp. 186°. Kocht man letztere Verb. mit verd. Alkali, so t das *2,3-Dioxyxanthon*, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}{>}C_6H_2(OH)_2$, lange gelbe , Smp. 294°. Resorcin kondensiert sich mit Salicylaldehyd zu cht färbenden, noch nicht näher untersuchten Körpern, deren erbb. ebenfalls dargestellt wurden. *Se.*

Hartwich und M. Winckel. Über das Vorkommen von lucin in Pflanzen [2]). — Zahlreiche Pflanzenteile geben mit *a* und HCl eine rote bis violette Färbung, was in der Regel auf v. von *Phloroglucin* zurückgeführt wird. Letzteres konnte aber em Falle gefunden werden. Außer Phloroglucin geben eine Reihe Phenole die obige Rk., dagegen tritt sie beim *Phenol*, *Brenz-*, *Hydrochinon*, *Pyrogalloltrimethyläther* nicht ein. Eine Anzahl ostanzen, welche Phloroglucin im Mol. enthalten (z. B. *Phloridzin*,

---

Ber. **37**, 2728—2737; vgl. das vorstehende Referat. — [2]) Arch. Pharm. 2—475.

Maclurin usw.), geben die Rk., andere (z. B. *Filicin*, *Gentisin*)
nicht. Ferner läßt sich das Vanillin durch eine Reihe anderer A
ersetzen, so daß man sagen kann: Die Vanillin-HCl-Rk. ist eine
Phenole, die Phloroglucin-HCl-Rk. eine solche auf *Aldehyde*, bei
nur in beschränktem Sinn. Auch die *Tannoide* geben die Vanil
Rk. nicht allgemein, wie schon behauptet wurde, bei Dividivi,
lanen, Kaffeegerbsäure u. a. bleibt sie aus. Alle käuflichen
lieferten die Rk., die wirksame Substanz ließ sich durch Bzl. i
und erwies sich als *Pyrogallol*. Letzteres kommt aber nicht fe
bildet im Tannin vor, sondern entsteht bei der Behandlung mit
immer neuen Mengen. Das käufliche Tannin darf also nicht
als Digallussäure angesprochen werden. In einigen Fällen, z.
Catechin und einigen Harzen, tritt die Vanillin-HCl-Rk. ein, o
gleichzeitig Gerbstoff nachzuweisen wäre.

Charles Watson Moore. Die Bildung von Phlorogluci
Einwirkung von Malonsäureester auf sein Natriumderivat[1]). –
über wurde bereits berichtet[2]).

C. Mannich. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf
glucintrimethyläther[3]). — Zur rationellen Darst. des obigen Ät
Hilfe von Methylalkohol und Dimethylsulfat wird eine genaue Vo
gegeben, Ausbeute 55 bis 65 Proz. Mit 10%iger HNO_3 liefer
Endprod. das bereits bekannte *Dimethoxychinon*, $C_8H_8O_4$, lan
braune Nadeln, Smp. 249°. Als Zwischenprod. entsteht ein e
schon bekannter blauer, aber sehr unbeständiger *Farbstoff* i
kupferglänzender Blättchen, l. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in P
CCl_4. Zu seiner Darst. sind besondere Vorsichtsmaßregeln nöti
sehr leicht in Dimethoxychinon übergeht. Seiner Zus. nach ist e
scheinlich das *Nitrat* einer Base, $C_{18}H_{21}NH_6$. Durch SO_2 läßt
red. zur Leukobase, dem *Hexamethoxydiphenylamin*, $C_6H_2(OCH$
$. C_6H_2(OCH_3)_3$, aus A. nahezu weiße Kristalle, Smp. 142°. *Nitr*
$C_{12}H_4(OCH_3)_6N . NO$, farblose Nadeln, Smp. 193° (Zers.).
Alkalien wird der blaue Farbstoff sofort entfärbt, mit 4%ige
KOH liefert er unter bestimmten Bedingungen eine Base, C_{18}
$+ C_2H_5OH$, in prächtig rot gefärbten Nadeln, in verd. Säu
blauer Farbe l. Das Nitrat ist dem ursprünglichen Farbstoff (
vollkommen ähnlich. Läßt man letzteren mit konz. wäss. KO
Tage stehen, so bildet sich unter Abspaltung einer Methoxylgru
Base, $C_{17}H_{21}NO_5$, wahrscheinlich *Pentamethoxydiphenylamin*,
weiße Kristalle, Smp. 131 bis 133°. Löst sich in verd. Säuren
und wird nur durch konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 blau gefärb

R. Beckstroem. Über einige Derivate des Asarons[4]). —
Oxydation des *Asarons* mit $KMnO_4$ wurde stets ausschließlich
aldehyd erhalten, ein Zwischenprod. wurde nicht beobachtet. D
dation des *Dihydroasarons* mit Chromylchlorid in CS_2-Lsg.
1-Propyl-4-methoxy-3,6-benzochinon vom Smp. 110,5°[5]). *Dibro*

[1]) Chem. Soc. J. 85, 165—168. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1285. —
Pharm. 242, 501—512; vgl. Jobst u. Hesse, Ann. Chem. 199, 47;
Ber. 21, 603; JB. f. 1888, S. 1456; O. Hesse, Ann. Chem. 276, 338
1893, S. 1581. — [4]) Arch. Pharm. 242, 98—104; vgl. Thoms u.
stroem, Ber. 35, 3187. — [5]) Vgl. Thoms u. Biltz, dieser JB., S.

bei Behandlung mit Na-Methylat nur 1 Br-Atom ab und liefert *erb.* $C_6H_2(OCH_3)_3.CH(OCH_3).CHBr.CH_3$, seideglänzende, an ft schwarz werdende Nadeln, Smp. 77,5°. Dibromasaron ist sehr ersetzlich, sogar im Vakuum kondensiert es sich zu einer *Verb.* O_6Br, feine Nadeln vom Smp. 109,5°. Vom *Asarylaldehyd* wurden sationsprodd. mit Aceton, Methylnonylketon und Äthylalkohol ellt. *2,4,5-Trimethoxybenzalaceton (Methyl-2,4,5-trimethoxy-ylketon)*, $C_6H_2(OCH_3)_3.CH:CH.CO.CH_3$, derbe gelbe Kristalle. $C_{13}H_{17}O_4N$, hellgelbe derbe Kristalle, Smp. 145°. *2,4,5-Tri-ybenzalmethylnonylketon*, $C_6H_2(OCH_3)_3.CH:CH.CO.C_9H_{19}$, feine e Nadeln, Smp. 97,5°, wl. in kaltem A., ll. in sd. A. Smp. des 86°, des Semicarbazons (gelbe derbe Blättchen) 151 bis 152°. *Trimethoxybenzylidendiäthyläther*, $C_6H_2(OCH_3)_3.CH(OC_2H_5)_2$, aus arylaldehyd durch einfaches Sättigen der absolut-alkoh. Lsg. mit er HCl bei 0°, derbe rhombische Kristalle, Smp. 101,5°, wl. in . *Fa.*

rico Rimini. Über das Myristicin[1]). — Zunächst wurden ver-ne *Allylverbb.* auf ihr Verhalten gegen HNO_2 (bzw. KNO_2 O_4) geprüft. Es entsteht durchweg ein α-Nitrosit, welches durch n mit absolutem A. in das isomere β-Nitrosit übergeht. Letzteres beim Kochen mit verd. H_2SO_4 NH_2OH ab und liefert das ent-nde Nitroketon. *α-Nitrosit des Methylchavicols*, $C_6H_4(OCH_3)$ N_2O_3, citronengelbes Pulver, Smp. 147° (Zers.). *β-Nitrosit*, C_6H_4 $.CH_2.C(NOH).CH_2.NO_2$, weiße Kristalle, Smp. 112°. *p-Meth-ylnitroaceton*, $C_6H_4(OCH_3).CH_2.CO.CH_2.NO_2$, glänzend weiße en, Smp. 89°. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *Anissäure* 83°) und *Homoanissäure* (Smp. 86°), bei der Red. mit $SnCl_2$ und s *Chlorhydrat des p-Methoxyphenylaminoacetons*, $C_6H_4(OCH_3)$ $O.CH_2.NH_2.HCl$, glänzend weiße Blättchen, Smp. 198 bis 199° *Pikrat*, $C_{16}H_{16}N_4O_9$, orangegelbe Nadeln, Zers. bei 148°. Gibt s *p-Dianisylpyrazin*, $C_{20}H_{20}N_2O_2$, weißes kristallinisches Pulver, 50° (Zers.). *α-Nitrosit des Methyleugenols*, $C_{11}H_{14}N_2O_5$, citronen-Pulver, Smp. 130° (Zers.). *β-Nitrosit*: Sirup. *Dimethoxyphenyl-ton*, $C_{11}H_{13}NO_5$, Blättchen, Smp. 103°. Gibt mit NH_2OH CO_3) *Dimethoxybenziloxaminsäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2.CH_2.CO.NH$ ärzchen, Smp. 137° (Zers.), mit $FeCl_3$ Violettfärbung. *Pikrat des yloxyphenylaminoacetons*, $C_{17}H_{18}N_4O_{10}$, Smp. 153° (Zers.). *α-Nitrosit ols*, $C_{12}H_{14}N_2O_7$, citronengelbes Pulver, Smp. 138 bis 139°, Aus-chlecht. *α-Nitrosit des Myristicins* (aus Muskatnuß, Sdp. 145 °), $C_6H_2(O_2CH_2)(OCH_3).C_3H_5.N_2O_3$, gelbliches Pulver, Smp. 130° Ausbeute schlecht, verharzt großenteils. Das *β-Nitrosit* war in zu erhalten. *Dioxymethylenmethoxyphenylnitroaceton*, $C_{11}H_{11}NO_6$, de Blättchen, Smp. 132 bis 133°. *Pikrat des Dioxymethylen-yphenylaminoacetons*, $C_{17}H_{16}N_4O_{11}$, Smp. 182° (Gasentw.). *Iso-cin* (aus Myristicin und alkoh. KOH) gibt mit HNO_2 kein Nitrosit, das *Peroxyd des Diisonitrosoisomyristicins*, $C_6H_2(O_2CH_2)(OCH_3)$ $.C(NO).CH_3$, glänzende gelbliche Kristalle, Smp. 103°. Gibt bei

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 281—300; vgl. Thoms, Ber. **36**, 3446; 903, S. 1288.

der Red. mit Zn-Staub in alkoh. Lsg. *Diisonitrosoisomy* $(O_2CH_2)(OCH_3).C(NOH).C(NOH).CH_3$, weiße Kriställche das sich durch Ferrocyankalium wieder in das Peroxyd zurü läßt. Bei Einw. von Mercuriacetat liefert das Myristicin *Acetomercuriderivate*, $C_{13}H_{16}HgO_6$, von denen nur eines rei war: weiße Wärzchen, Smp. 111°. Gibt mit KCl ein Chlorid, C weiße Kriställchen, Smp. 127°. Isomyristicin gibt bei Einw. acetat und nachheriger Red. mit Zn und KOH *Dihydr* $C_6H_2(O_2CH_2)(OCH_3).C_3H_5(OH)_2$, weiße Wärzchen, Smp. Aus dem obigen Verhalten geht zweifellos hervor, daß d in der Seitenkette eine Allylgruppe, das *Isomyristicin* ei gruppe enthält. Für letztere spricht auch, daß das Isom leicht ein *Pikrat*, $C_{17}H_{15}N_3O_{10}$, liefert: rote Nadeln, Smp.

H. Thoms. Über das Maticoöl[1]). — Im *Maticoö* D.[15] 1,1343) konnten 4 verschiedene Körper nachgewi a) ein *Kohlenwasserstoff*, $Sdp._{13}$ 121 bis 130°, Erstarru b) in kleiner Menge ein *Phenoläther*, von dem Kohlenwas 98%ige Essigsäure trennbar, Smp. des Br-Derivats 123 bi weitaus größter Menge *Dillapiol*, $C_6H(C_3H_5)(O_2CH_2)(OC$ identifiziert durch Überführung in die Isoverb. (lange Prisn 44 bis 45°), in das Dibromid $C_{12}H_{13}O_4Br_3$, Smp. 109 bis die Dillapiolsäure, $C_{10}H_5O_6$, Smp. 151°; d) in kleinerer Meng *apiol*, $C_6H(C_3H_5)(OCH_3)(O_2CH_2)(OCH_3)_{[1,2,3,4,5]}$, Smp. 30°, fiziert durch Umwandlung in die Isoverb. (Tafeln vom S in 1-Propyl-2,3,5-trimethoxy-4-nitrobenzol[2]), $C_{12}H_{17}NO_5$, 65°. Die früher in Maticoölen beobachteten Körper *Matic* *Asaron* konnten nicht aufgefunden werden. Der *Maticoäthe* und van Emster[3]) ist kein einheitlicher Körper, sondern weitaus größten Teile aus einem Gemisch von Dillapiol un apiol, dementsprechend ist die *Maticosäure* (Smp. 138°) ein *Dillapiolsäure* (Smp. 151°) und von *Petersilienapiolsäure* Das von den obigen Autoren beschriebene *Bromid* ist ein Tribromapiol mit dem Bromderivat des noch unbekannten (s. oben unter b). Eine Abspaltung von C- und O-Atom Einw. von Br auf den Maticoäther nicht statt.

H. Thoms. Über die Konstitution des Petersilienapi apiols[4]). — Nachdem Vf. schon früher[5]) die Konstitution d *apiols* als 1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-methylendioxybenzol hatte, wurde nunmehr in analoger Weise gezeigt, daß das *1-Allyl-5,6-dimethoxy-3,4-methylendioxybenzol*, $C_6H(C$ $(O_2CH_2)(OCH_3)_{2\,[1,3,4,5,6]}$, aufzufassen ist. Dillapiol au wurde durch alkoh. KOH in Dillisapiol (Smp. 44°) umgew teres hydriert und das erhaltene Phenol im Autoklaven ät äthylierte Prod., $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2(OC_2H_5)$, $Sdp._{11}$ 1 liefert, in Eisessiglsg. bei — 18° mit rauchender HN

---

[1]) Arch. Pharm. 242, 328—344. — [2]) Vgl. Thoms, Ber. 3 1903, S. 1288. — [3]) Ber. 35, 4347. — [4]) Arch. Pharm. 242, [5]) Ber. 36, 1714; JB. f. 1903, S. 1288. — [6]) Vgl. das vorangehen

5-*methoxy-3,6-benzochinon*[1]), Smp. 78 bis 79°, Smp. des entlen *Hydrochinons*[1]) 107°, nicht 105°. Damit ist die obige ion des Dillapiols bewiesen. *Fa.*

albiano und V. Paolini. Berichtigung[2]). — Das früher[3]) Hydroxyapiol ist als *Apiol*, dessen Benzoylderivat als ein Ge- Apiol und Benzoësäureanhydrid aufzufassen. *Se.*

Alkohole.

uwers. Zur Kenntnis des o-Amidobenzylalkohols und des phenpentoxazols[4]). — Vf. hat, um über die Konstitution und ische Verhalten der verschiedenen Ester des o-Amidobenzyl-Klarheit zu bekommen, diese einem erneuten Studium unter- Im experimentellen Teile der Arbeit werden folgende Verbb. en: Der *o-Amidobenzylalkohol* wurde durch Reduktion von nzylalkohol in alkoh. wäss. Lsg. mit Zinkblechstreifen und HCl *Chloroplatinat*, $C_{14}H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$, goldgelbe, feine Nadeln. o-Nitrobenzylbenzoat bereitete *Chlorhydrat vom O-Benzoat*, NCl, lange, glänzende Nadeln, Smp. 143°, entsprach der Beg von Paal und Bodewig. Das *N-Benzoat*, $C_{14}H_{13}O_2N$, iße Nadeln, Smp. 132 bis 133°, erhält man aus dem Amido-C_6H_5COCl und $KHCO_3$, in äth. Lsg. Das *O-Acetat* lagert Erhitzen seiner äth. Lsg. ganz oder teilweise, je nach der gsdauer in das *N-Acetat* (Smp. 115 bis 116°) um. Bei Einw. enem HCl-Gas auf die mit Eis gekühlte Lsg. des N-Acetats in man feine, weiße, glänzende Nädelchen von der Zus. $C_9H_{12}O_2NCl$. diese Verb. sich wie das *Chlorhydrat des μ-Methylphenpent-* $C_9H_{10}ONCl$, verhält, besitzt es doch die Zus. eines *Chlorhydrats tyl-o-amidobenzylalkohols*, $C_9H_{12}O_2NCl$, und schm. bei 120 bis ur Charakterisierung der Reinheit dieses Salzes dient das Vergen $PtCl_4$ oder Natriumpikrat. Das lachsfarbene *Chloroplatinat thylphenpentoxazols*, $C_{18}H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$, schm. bei 219° unter s von Gabriel und Posner schon beschriebene *Pikrat des phenpentoxazols*, $C_{15}H_{12}O_8N_4$, schm. bei 148 bis 149°. Schließt der Einw. von HCl auf das N-Acetat die Feuchtigkeit nicht aus, so erhält man Mischprodd. oder direkt das Chlorhydrat cetats. Infolge der großen Neigung des μ-Methylphenpent- nd seiner Derivate, in das O-Acetat des o-Amidobenzylalkohols n Salze überzugehen, gelingt es nur schwierig, ein *Chlorhydrat ls* darzustellen, wenn man aus dem Oxazolbromhydrat die Base it setzt, ihre äth. Lsg. mit KOH trocknet und dann in diese gsam einen gut getrockneten Strom von HCl einleitet. Das *rat des O-Acetats*, $C_9H_{12}O_2NCl$, schm. bei 115 bis 116°, das *des o-Amidobenzylalkohols*, $C_9H_{11}O_2N$, ist ölig, das *Chloro- les O-Acetats*, $C_{18}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt$, ist eigelb gefärbt und schm. *Pikrat des O-Acetats*, $C_{15}H_{14}O_9N_4$, schm. bei 105°. Das *Brom-*

---

er. 36, 1719; JB. f. 1903, S. 1288. — [2]) Ber. 37, 225. — [3]) JB. f. 280; Ber. 36, 3575. — [4]) Ber. 37, 2249—2267.

hydrat des Oxazols, $C_9H_{10}ONBr$, schm. bei 172° und läßt sic entsprechenden Base leichter bereiten als das Chlorhydrat, da e leicht in das Salz des O-Acetats übergeht. Das *Bromhydrat des* $C_9H_{12}O_2NBr$, bildet schöne, glasglänzende Prismen.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co. in Verfahren zur Darstellung von Amidoderivaten der Oxybenz bzw. deren Äther und Ester. [D. R.-P. Nr. 148977[1]). — M *Amidooxybenzylalkohole*, z. B. $C_6H_3OH_{[1]}CH_2OH_{[2]}NH_{2[4]}$, so Äther und Ester durch Reduktion der entsprechenden Nitrov *neuen Prodd.* sollen für therapeutische Zwecke und als photog Entwickler Verwendung finden.

Hollemann. Über das sekundäre Phenylnitroäthanol[2]). aldehyd und Isonitromethan geben in Ggw. von Alkali ein prod. $C_6H_5.CH.OH.CH:NO_2Na$. Trägt man dieses nach der von Thiele in die berechnete Menge verd. H_2SO_4 ein, so Nitrostyrol, das aber ölig bleibt. Annähernd rein erhält ma Vf., wenn man das obige Rk.-Prod. in überschüssige H_2SO_4 während Ansäuern mit Essigsäure nur dasjenige Öl liefert, scheinend das Thielesche Rohprod. verunreinigt und welches noch nicht isolierte freie *Phenylnitroäthanol*, $C_8H_9O_3N$, bildet Alkohol stellt eine hellgelbe, schwach riechende, ein wenig visko ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zers. sich aber bei Temperatur. Er konnte weder ganz rein erhalten werden, no die Darst. des Benzoësäureesters. Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ un führt zum *ω-Nitroacetophenon*, $C_8H_7O_3N$, Smp. 105,5°. Bei d des obigen Alkohols verfährt man genau so wie bei der D Nitrostyrol, säuert mit Essigsäure an und erhitzt das Rk.-Prod. n

Efisio Mameli. Über den Methylpiperonyläther[3]). — V legentlich der Einw. von CH_3MgJ auf Piperonal eine bei 111° sc erhalten, die sich jetzt als Äther des Methylpiperonylalkohols hat. Dieser *Methylpiperonyläther*, $C_{18}H_{18}O_5 = [CH_2O_2.C_6H_3.CH$ bildet sich, wenn man auf den Methylpiperonylalkohol ano Salze einwirken läßt, z. B. $CaCl_2$. Aus Bzl. erhält man ihn i geruchlosen Kristallen, Smp. 111°. Wird aus Bzl.-Lsg. zum U vom Piperonyläthylen durch Ligroin und P. Ä. nicht gefällt. H_2SO_4 in der Kälte eine rote Färbung. Einw. von HNO_3 Nitroverbb., die Gemische darstellen. Bei 20 mm Druck dest Äther zum größten Teile unverändert, bei gewöhnlichem Dr eine tiefergehende Zers. ein. Beim Erhitzen im Metallbade ze Äther in Piperonyläthylen und Methylpiperonylalkohol. FeC H_2SO_4 verwandeln den Methylpiperonylalkohol bei gewöhnliche ratur in *Piperonyläthylen*. Der größte Teil von Schwermetallsa jenigen von Mg ausgenommen, bewirken dieselbe Umwandlung in wenigen Minuten. Die Umwandlung des Alkohols in den Ä durch Erdalkalisalze bei gewöhnlicher Temperatur ein, am best man diese auf die konz. äth. Lsg. einwirken läßt.

---

[1]) Patentbl. **25**, 398. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 298 [3]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 170—177; Accad. dei Lincei Rend. [717—723.

sio Mameli. Über den Äthylpiperonyläther [1]). — Der genannte rde analog der Darst. des früher beschriebenen Methyläthers . Zu diesem Zwecke blieb eine Lsg. des Äthylpiperonylalkohols Ä. in Ggw. einer Spur anorganischen Salzes 14 Tage stehen. Ablauf dieser Zeit gebildete Prod. kristallisiert man aus A. Man erhält so den *Äthylpiperonyläther*, $C_{20}H_{22}O_5 = [CH_2O_2$ $(C_2H_5)]_2O$, in kleinen, weißen Prismen vom Smp. 88°, ll. in Ä., Chlf., wl. in Essigsäure, unl. in W., red. ammoniakalische sg nicht und Fehlingsche Lsg. schwach, färbt sich mit konz. t. Zersetzt sich beim Erhitzen in W. und *Isosafrol* (Sdp. 246 , welches durch das Pikrat identifiziert wurde. *Tr.*

benfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co. in Elberfeld. zur Darstellung von Alkyläthern eines aromatischen Alkohols. Nr. 154658] [2]). — Man erhält neue, wertvolle Riechstoffe dar- Äther der aromatischen Reihe durch Einw. von Halogen . CH_2 uf die bekannten Magnesiumhalogenbenzylätherdoppelverbb.: gen . CH_2 . C_6H_5 . Äther. So entsteht aus Mg-Benzylchlorid- d Monochlormethyläther der *Methyläther des o-Toluylalkohols*, $H_4 . CH_2 . O . CH_3$. Der neue Körper stellt ein farbloses Öl, Sdp. 88°, von intensivem angenehm aromatischen Geruche dar. *Oett.*

. Konowalow und N. Manewsky. Einwirkung der Salpeter- Alkohole. [III. Mitteilung] [3]). — In Fortsetzung der Unter- der Einw. von HNO_3 auf Alkohole studierten die Vff. die HNO_3, D. 1,075, auf das nach Grignard erhaltene *Dimethyl- binol*, $(C_6H_5)(CH_3)_2C(OH)$. Das Rk.-Prod. wurde mit alkoh. andelt, wobei ein neutrales Öl und eine alkalische Lsg. erhalten Aus dem neutralen Öl wurden mittels konz. HCl einige Tropfen ms isoliert. Dann wurde das Öl mit Wasserdampf destilliert, Destillat Benzaldehyd und *Dimethylstyrol*, $C_6H_5CH{=}C{<}{}^{CH_3}_{CH_3}$, , erhalten wurden. Daneben ging noch mit Wasserdampf ein Öl mit Kristallen über, in dem eine etwa 4 Proz. N enthaltende hgewiesen wurde, die wahrscheinlich eine tertiäre Oxynitroverb. der alkalischen Lsg. wurde durch CO_2 ein *Nitrodimethylstyrol*, $={C}{<}{}^{CH_3}_{CH_2 . NO_2}$, erhalten, fast farblose, leicht bewegliche Fl., , n_D^{20} 1,15193, MR = 50,26. Es reagiert energisch mit Br. und HCl ging es in das entsprechende Amid, C_6H_5CH $_{2}NH_2$, Sdp. 230°, über, dessen $PtCl_4$-Salz gut kristallisiert. In ischen Lsg. fand sich noch etwas Benzoësäure. Der tertiäre erliert also unter diesen Bedingungen H_2O und oxydiert sich, Bildung von C_6H_5CHO, C_6H_5COOH, des Oxims. Diese H_2O- ng scheint eine allgemeine Rk. der tertiären Alkohole unter dem er verd. HNO_3 zu sein. Der entstehende ungesättigte Kohlen- ff wird dabei nitriert. *Lw.*

---

ccad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 611—614. — [2]) Patentbl. 25, 1647. uss. phys.-chem. Ges. 36, 224—227.

E. Fourneau. Studie über die Aminoalkohole. S
Ephedrine[1]). — In einer früheren Mitteilung[2]) hat Vf. ein
alkohole beschrieben, von denen einer der Formel $(C_6H_5)(CH$
$.CH_2]$.COH entspricht und entsteht, wenn man Dimethylar
Chlorhydrin des Methäthenylbenzols einwirken läßt. Wählt r
Dimethylamin das Monomethylamin, so erhält man Methylamin
phenylcarbinol, $C_{10}H_{15}NO$, ein Isomeres von Ephedrin u
ephedrin. Vf., der bisher 4 Isomere von diesen beiden Alka
gestellt hat, beschreibt zunächst Eigenschaften und Darst. vo
Pseudoephedrin und *Isoephedrin* nebst entsprechenden Deriv
den 9 denkbaren Isomeren, die der Formel $C_{10}H_{15}ON$ entsp
sekundären Amincharakter besitzen und bei denen N an CH_3
hat Vf. 4 dargestellt. 3 davon sind sehr verschieden von den
Alkaloiden, das vierte nähert sich in seinen Eigenschaften d
ephedrin, und es ist nicht ausgeschlossen, daß es das inakt
dieser Verb. ist, allerdings gelang bisher eine Spaltung nich
aminodimethylphenylcarbinol, $C_{10}H_{15}ON$, entsteht aus Mono
und Methäthenylbenzolchlorhydrin. Halb sirupöse Fl., Sdp.
in kaltem W. *Chlorhydrat*, glänzende Blättchen, Smp. 153
sll. in W. *Au-Salz*, prismatische Nadeln, Smp. 148°. *O*
Blättchen, Smp. 158°. *Dibenzoylverb.*, glänzende Prismen,
Von dem früher schon beschriebenen *Dimethylaminodim*
carbinol, $C_{11}H_{17}ON$, schm. das *Jodmethylat* bei 157°. *M*
phenyläthylcarbinol, $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5.CH(OH)CH(CH_3)N$
Monomethylamin und dem Jodhydrin des Phenylpropylens be
lose, glänzende Prismen, Smp. 60°, ll. in A. und Ä., wl. in I
hydrat, glänzende Blättchen, Smp. 178°. *Dibenzoylverb.*
Smp. 92°. *Dimethylaminophenyläthylcarbinol*, $C_{11}H_{17}ON$, p
Nadeln, Smp. 47°, $Sdp._{31}$ 151 bis 152°. Chlorhydrat, Smp. 18
Smp. 80°. *Benzoylverb.*, das Chlorhydrat bildet schöne Pris
108°. *Jodmethylat*, Smp. 225°. *Methylaminomethylben*
$C_{10}H_{15}ON = C_6H_5.CH_2.CH.OH.CH_2.NHCH_3$, aus Mono
und Phenylallylenjodhydrin, $Sdp._{22}$ 148°, $Sdp._{40}$ 169°. Die
schwierig kristallisiert zu erhalten. *Chlorhydrat* sirupös; *A*
und leicht zersetzbar; *Jodmethylat*, Smp. 148°; *Benzoylverb*
(aus Ä.), Smp. 42 bis 43°. *Dimethylaminomethylbenzylcarbinol*
$= C_6H_5.CH_2.CH.OH.CH_2N(CH_3)_2$, $Sdp._{22}$ 143°. *Chlorhyd*
Au-Salz, Smp. 122°; *Monobenzoylverb.*, das Chlorhydrat b
leichte Blättchen, Smp. 165°. *Primäres Methylaminmethylben*
$C_{10}H_{15}ON = C_6H_5CH(CH_2OH).CH_2NHCH_3$, farblose Fl.,
bildet ölige Salze. *Dimethylaminmethylbenzylcarbinol*, farblos
136°, $Sdp._{42}$ 153°; *Chlorhydrat*, Smp. etwa 288°; *Au-Salz*, lang
Smp. 126 bis 127°; *Jodmethylat*, sehr voluminöse Kristalle,
Chlorhydrat der Benzoylverb., glänzende, hygroskopische Pri
175°; Hg-Salz, perlmutterglänzende Blättchen, Smp. 141°.

Carl Hell und Alexander Hofmann. Über das 4
phenyläthylcarbinol[3]). — Vff. haben das *Anisyläthylcarbinol*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 481—492. — [2]) Compt. rend. 1
[3]) Ber. 37, 4188—4193.

tersuchung desselben gefunden, daß ihre früheren Beobach- die Unbeständigkeit von Carbinolen mit der Anisylgruppe en den Angaben von Klages bestätigt finden. Als Vff. behufs Carbinols auf C_2H_5MgJ in Ä.-Lsg. Anisaldehyd reagieren and zunächst ein grauer, kristallinischer Brei einer Doppel- Zersetzen derselben mit verd. H_2SO_4 ergab sich ein Öl, Dest. bei 15 mm nur wenig unter 200° Übergehendes ergab, tlicher Teil des Öles war verharzt. Als das Rk.-Prod. anstatt mit Eiswasser zers. wurde, konnte mit Wasserdampf eben- in unbedeutender Anteil übergetrieben werden. Dest. bei deutliche Wasserabspaltung erkennen, das Carbinol ging in er. Außerdem konnte in dem Destillat auch Anisaldehyd n werden. Bei Einw. von Anisaldehyd (70 bis 80 Proz. der Menge) auf C_2H_5MgBr entstand ein Rk.-Prod., das nach mit Eisstücken in Ä. gelöst, von Anisaldehyd mit $NaHSO_3$ h Abdunsten des Ä. ein Öl (Sdp.$_{16}$ 140 bis 143°) ergab. farblos, stark lichtbrechend, erstarrt nicht im Kältegemisch ei der Analyse Werte, die einen Übergang des Carbinols in kennen lassen. Dest. bei gewöhnlichem Drucke führte zu reinem *Anethol*, $C_{10}H_{12}O$ (Sdp. 230 bis 232°), das durch g in das *Monobromanetholdibromid*, $C_{10}H_{11}OBr_3$ (Nadeln, identifiziert werden konnte. Das von Klages beschriebene an des Carbinols konnten Vff. nicht erhalten. Die Ab- n W. aus dem Carbinol und der Übergang in Anethol ist, gen, eine Rk., die sich schon, allerdings mit entsprechend Geschwindigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. *Tr.*

Edwin Mackenzie und Alfred Francis Joseph. Die von Natriummethylat und seinen Homologen auf Benzo- id und Benzylidenchlorid. II. Teil [1]). — Gelegentlich eines rsuches der Darst. von Diisoamyloxydiphenylmethan hatten Na auf Benzophenonchlorid einwirken lassen; hierbei war Menge ein bei 66 bis 67° schm. Prod. entstanden, das sich igen Kontrolle nicht als das gewünschte *Diisoamyldiphenyl-* dern als *Benzhydrol*, $C_{13}H_{12}O$, erwies, dessen Bildung Vff. daß Diisoamyloxydiphenylmethan erst in Benzophenon und r zerfällt und ersteres durch den anwesenden Amylalkohol ydrol red. wird. Der früheren Beschreibung von *Dibenzoxy- han* [2]) ist noch nachzutragen, daß diese Verb. beim Erhitzen nzophenon und Dibenzyläther zerfällt. Die Versuche wurden ie Naphtole ausgedehnt und diese mit Benzylidenchlorid racht. Bei α-Naphtol konnte ein befriedigendes Ergebnis werden, während mit β-Naphtol dasselbe Prod. erhalten Claisen aus Benzaldehyd und β-Naphtol in Ggw. von HCl s Benzylidenchlorid mit einem großen Überschusse von erhitzt wurde, konnte nur das *Anhydrid des Phenyldi- aphtylmethans*, $C_{27}H_{18}O$, glänzende Blättchen, Smp. 190 bis en 189 bis 190°), erhalten werden. Zu demselben Prod.

. Soc. J. 85, 790—796. — [2]) Daselbst 69, 992; vgl. JB. f. 1896,

gelangten Vff. auch, als sie $C_{10}H_7ONa$ auf Benzylidenchlor ließen. Beim Nitrieren des Anhydrids $C_{27}H_{18}O$ mit rauch in Ggw. von Eisessig konnten ganz reine Nitroverbb. ni werden. Es entstanden Di-, Tri-, Penta- und Hexanitrove änderung der Versuchsbedingungen. Eine *Dinitroverb.* C_{27} scheint bei der zuerst genannten Nitrierungsmethode als ge bis 253° unter Zers. schm. Prod. erhalten zu werden. erhaltenen Nitroprodd. konnten weniger rein dargestellt we auch keine charakteristischen Smpp. Als das Anhydrid rauchender H_2SO_4 behandelt wurde, konnte nur β-Naphto in Form ihres Baryumsalzes isoliert werden.

Rudolf Lambrecht und Hugo Weil. Über farblo Triphenyl- und Diphenylcarbinole [1]). — Vff. beschreiben fo lose Salze: *Farbloses Oxalat der Carbinolbase des M* $C_{23}H_{26}ON_2 . 2C_2H_2O_4 . 3H_2O$. Dasselbe erhält man, wenn m grünbase in einem eisgekühlten Mörser mit fester Oxa Zusatz von wenig W. verreibt. Das Salz schm. bei 78°, vorher wird es metallglänzend und schm. dann nochmals bei längeren Erhitzen auf 70° entweicht das Kristallwasser Carbinolwasser. Das gut kristallisierte, metallglänzende *M oxalat* entspricht der Zus. $C_{23}H_{24}N_2 . 2C_2H_2O_4 . H_2O$. *Far des Tetramethyldiaminothiocarbinols*, $3C_{23}H_{26}SN_2 . 2C_2H_2$ bereitet, fast farblos, färbt sich langsam dunkler unter H_2S- es in das gefärbte Oxalat übergeht. *Farbloses Chlorzinkd Tetraäthyldiaminobenzhydrols*, $C_{21}H_{20}ON_2 . ZnCl_2 . 2HCl$, wi äthyldiaminodiphenylcarbinol, $ZnCl_2$ und HCl gewonnen. sehr beständiges Prod., das in der Kälte in W. schwach hellbl beim Erhitzen wird die Lsg. tiefblau, entfärbt sich aber be wieder. Smp. 230° unter Zers., Blaufärbung tritt zwisc 200° auf.

J. v. Braun. Zur Kenntnis der basischen Dipheny phenylmethanfarbstoffe [2]). — Vf. hat versucht, über die Kon genannten Farbstoffe dadurch Aufschluß zu erhalten, daß e tischen Amidogruppen in den Farbbasen derartig modifizi N in ihnen die Fähigkeit, 5 wertig zu werden, verliert. solchem Falle die dann resultierenden Körper in ihrem Ver Säuren von den Ausgangsbasen total verschieden, so kann Mitwirkung der Amidogruppen bei der Salzbildung schließ sie sich hingegen ähnlich, so ist dies ausgeschlossen. Üb *grün*, mitbearbeitet von E. Röver. Vf. hat Bromcyan auf diamidotriphenylmethan reagieren lassen und die entstande durch Oxydation in das cyanierte Carbinol verwandelt. D Methanderivat wurde als ein indifferenter, farbloser Körper, Carbinol als ein, den von Baeyer untersuchten Triphenylcarbi ähnelnder Körper erkannt. *Dimethyldicyandiamidotrip* $C_{23}H_{20}N_4 = [CH_3 . N(CN) . C_6H_4]_2 . CH . C_6H_5$, bildet sich in geschmolzenes Tetramethyldiamidotriphenylmethan nac kleine Mengen CNBr einträgt. Weißes, glänzendes Kristall

[1]) Ber. 37, 3058—3062, 4647. — [2]) Daselbst, S. 633—646.

Das Cyanamid lagert H_2S an unter Bildung des *Sulfoharnstoffs*, $N_4S_2 = [NH_2 . CS . N(CH_3) . C_6H_4]_2CHC_6H_5$, Smp. 200°. Beim mit 20%iger HCl wird das obige Cyanid zur sekundären Base, *imethyldiamidotriphenylmethan*, $C_{21}H_{22}N_2 = [CH_3 . NH . C_6H_4]_2$ H_5, verseift. Diese Base bildet eine weiße, kompakte Masse, die em Destillieren im H-Strome bei 104° schmolz. *Pikrat*, $C_{21}H_{22}N_2$ $_3O_7N_3$, grüne Nadeln, Smp. 105°. Mit BrCN liefert die Base 163° schm. Cyanverb., mit Jodmethyl die tetramethylierte Trinethanbase. Ein *Nitrosamin*, $C_{21}H_{20}O_2N_4$, gewinnt man bei von NOONa auf saure Lsgg. der Base. Dunkelgelbes Kristall- (aus A.), Smp. 149°. Mit Phenylsenföl liefert die Base einen *ulfoharnstoff* von der Zus. $C_{35}H_{32}N_4S_2$, Kristalle, Smp. 124°. Bei ydation des Dimethyldicyandiamidotriphenylmethans in Acetont $KMnO_4$ erhält man *Dimethyldicyandiamidotriphenylcarbinol*, $ON_4 = [(CH_3)(CN)N . C_6H_4]_2 . C(OH) . C_6H_5$. Weißes Kristall- Smp. 168°. In diesem Carbinol ist durch Reduktion (OH) leicht I zu ersetzen, mit Phenol gibt das Carbinol die *Verb.* $C_{29}H_{24}ON_4$ $H_3)(CN)N . C_6H_4]_2C(C_6H_5) . C_6H_4OH$, Smp. 205°. Bei der Verliefert das cyanierte Carbinol das *Dimethyldiamidotriphenyl-*, $C_{21}H_{22}ON_2 = (CH_3 . NH . C_6H_4)_2 . C(OH) . C_6H_5$, Smp. 95°. n in dunkelgrünen Kriställchen kristallisierendes, bei 120° schm. Salz von der Zus. $[(CH_3NHC_6H_4)(C_6H_5)C : C_6H_4 : N . CH_3 . HCl]_2$ H_2O. Das *Nitrosamin*, $C_{21}H_{20}O_3N_4$, bildet Kristalle, die bei 159° ers. schm. Mit Phenylsenföl erhält man aus obiger Base den *ulfoharnstoff* von der Zus. $C_{35}H_{32}ON_4S_2$, Smp. 136°. Zum Schluß sich Vf. auf Grund seiner Versuche über die Konstitution der tgrünsalze aus. *Tr.*

v. Braun. Zur Kenntnis der basischen Diphenyl- und Trinethanfarbstoffe. II. Über einige Derivate des p-Diamidodiphenyls; mitbearbeitet von E. Kayser[1]). — Der experimentelle Teil der beschreibt die folgenden Verbb.: *Dimethyldicyandiamidodiphenyl-*, $C_{17}H_{16}N_4 = [(CH_3)(CN)N . C_6H_4]_2CH_2$, erhält man, wenn Tetramethyldiamidodiphenylmethan, das bis zum beginnenden zen erhitzt ist, Bromcyan gibt. Glänzend weißes Kristallmehl, 55°. Hieraus entsteht durch CrO_3 in eisessigsaurer Lsg. das *yldicyandiamidobenzophenon*, $C_{17}H_{14}ON_4$, weiße Kristalle, Smp. Das entsprechende *Oxim*, $C_{17}H_{15}ON_5$, bildet farblose Kristalle, 73°. Die Verseifung des Dimethyldicyandiamidodiphenylmethans uchender HCl führt zum *s-Dimethyldiamidodiphenylmethan*, $N_2 = [CH_3NH . C_6H_4]_2CH_2$, Smp. 55°. Von dieser bereits be- Base wurden folgende Derivate dargestellt. *Nitrosoverb.*, O_2N_4, hellgelbe Kristalle, Smp. 97 bis 98°; *Phenylharnstoffderivat*, O_2N_4, Smp. 186 bis 187°; *Phenylthioharnstoffderivat*, $C_{29}H_{28}S_2N_4$, Kristallpulver, Smp. 153°. Beim Methylieren der Base entsteht ethyldiamidodiphenylmethan (Smp. 90 bis 91°), mit Benzylbromid sie die *Benzylbase*, $C_{29}H_{30}N_2$, weiße Kristalle, Smp. 50°, deren bes *Pikrat*, $C_{29}H_{30}N_2 . C_6H_3N_3O_7$, bei 93° schm. Das *s-Dimethyl-benzophenon*, $C_{15}H_{16}ON_2 = [CH_3 . NH . C_6H_4]_2CO$, gewinnt man

[1]) Ber. 37, 2670—2678.

durch Verseifung des cyanierten Ketons. Gelbe Krusten, *Pt-Salz*, $C_{15}H_{16}ON_2 . 2HCl . PtCl_4$, derbe Prismen; *Nitrosoverb.* Smp. 228 bis 229°; *Benzoylverb.* $C_{29}H_{24}O_3N_2$, kleine, farblos Smp. 204°. In Chlf.-Lsg. bildet Dimethyldiamidobenzophenon das Dimethyldicyandiamidobenzophenon (Smp. 235°) zurück.

S. F. Acree. Über die Reduktion des Triphenylcar seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethane teilt in seiner vorläufigen Mitteilung mit, daß er aus tertiären mit vortrefflicher Ausbeute die entsprechenden Methanderiv als er in alkoh. Lsg. mit Sn und HCl red. und von letzte nur kleine Mengen auf einmal zufügte. So erhielt Vf. nach Methode aus Triphenylcarbinol, sowie aus Triphenylbromn *Triphenylmethan*, $C_{19}H_{16}$, Smp. 91 bis 92°, während *Diphenyl methan*, $C_{23}H_{18} = (C_6H_5)_2CH . C_{10}H_7$, bei analoger Behandlun entsprechenden Carbinol entsteht. Smp. 150°.

J. Herzig. Zur Reduktion des Triphenylcarbinols[2]). — darauf aufmerksam, daß die von Acree beschriebene Redukti des *Triphenylcarbinols* zu *Triphenylmethan* mit Sn und HC Lsg. schon von ihm und Wengraf mit Zink und Eisessig be worden ist. Auch zur Überführung des *Acetylaurins* in *Acet* hat Vf. schon früher diesen Weg eingeschlagen.

Arthur Mothwurf. Über die Einwirkung von Triphe auf Hydroxylamin[3]). — Das von Baeyer und Villiger[4]) d hinsichtlich seiner Konstitution jedoch nicht erforschte Rk. NH_2OH und Triphenylcarbinol erwies sich nach den Unte des Vfs. als eine Verb. aus 2 Moll. Carbinol + 1 Mol. NH_2O Dieses *Bistriphenylmethylhydroxylamin*, $C_{38}H_{31}ON$, farblose T 184°, erhält man rein, wenn man die Chlf.-Lsg. desselben und dann die Fällung aus Bzl. kristallisiert. Methylalk damit die *Verb.* $C_{38}H_{31}O + CH_3OH$ (Smp. 182°). Beim Säuren wird der Hydroxylaminrest leicht abgespalten. Wah liegt ein β,β-substituiertes Hydroxylamin vor. *Monotriph hydroxylamin*, $C_{19}H_{17}ON$, entsteht, wenn man Triphenylcar auf überschüssiges Hydroxylamin einwirken läßt. Farblose, Prismen, Smp. 124 bis 135°, red. Fehlingsche Lsg., gibt m ein Chlorhydrat (lange Nadeln), mit Amylnitrit eine Nitroso Eindunsten mit Essigsäureanhydrid erhält man *Acetylmon methylhydroxylamin*, $C_{21}H_{19}O_2N$, farblose, kurze, sechsseit Smp. 98 bis 102°.

Emil Fischer und Otto Fischer. Über einige D Triphenylmethans[5]). — Ergänzend zu ihren vor 26 Jahren Angaben über Triphenylmethan und Rosanilin, die in n wiederholt diskutiert worden sind, teilen Vff. folgendes mit. *triphenylcarbinol*. In einer Ausbeute von 90 Proz. läßt sic zugehörigen Methanderivat das Carbinol bereiten, wenn m des ersteren bei 50° mit einer CrO_3-Lsg. behandelt, die a 20 ccm Eisessig, 0,2 g H_2SO_4 und einige Tropfen W. enthält.

---

[1]) Ber. 37, 616—617. — [2]) Daselbst, S. 2107. — [3]) Daselbst, S. — [4]) Ber. 35, 3017. — [5]) Ber. 37, 3355—3360.

hohen Smpp., die für das Carbinol sich ergeben, sprechen für nie. Ein aus Bzl. oder Eisessig gereinigtes, bei 189° schm. Prod. ich als monoklin, aus Essigester-Ligroin erhält man rhombische, ° schm. Kristalle. Die rhombische Modifikation erhöht beim ihren Smp., indem sie in die monokline übergeht. Der um- Weg war nicht ausführbar. *Tolyldiphenylmethan*, *aus Leuk-* Da über den genannten Kohlenwasserstoff Widersprüche in der r vorliegen, so haben Vff. nochmals diesen aus Leukanilin her- und als *m-Tolyldiphenylmethan*, $C_{20}H_{18}$ (Smp. 61 bis 62°), er- Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs bildet sich neben 67 bis 68° schm. Carbinol ein öliges Prod. (Sdp. 310 bis 320°), sehr wahrscheinlich *m-Tolylphenylketon* vorliegt. *Tr.*

Vongerichten und K. Weilinger. Über einige Reaktionen Triphenylmethanreihe [1]). — Die Versuche der Vff. lehren, daß *idotriphenylmethan*, mit stark überschüssigem o-Toluidinchlor- und o-Toluidin erhitzt, in *p-Diamidodi-o-tolylphenylmethan* (Smp. 122°) übergeht. Zur Kontrolle wurde die letztgenannte Verb. sch aus Benzaldehyd und o-Toluidin bereitet. Das *Diacetyl-* der synthetischen Base erhält man bei Einw. von Essigsäure- d auf eine alkoh. Lsg. der Base in der Kälte. Warzenförmige , Smp. 265 bis 266°. Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid ır *Tetracetylverb.*, $C_{29}H_{30}ON_2$, Smp. 165 bis 166°. Einw. von a auf die alkoh. Lsg. der Tetracetylverb. gibt die Diacetylverb., der letzteren mit HCl liefert die Base. p-Diamidoditolylphenyl- mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhitzt, gibt *p-Diamidotri-ethan.* Die Smpp. der umgelagerten Base (Smp. 135°) des Di- racetylprod. stimmen überein mit denjenigen der synthetischen w. *Diacetyl-p-diaminotriphenylmethan*, $C_{23}H_{22}O_2N_2 + C_6H_6$, 34 bis 235°, nach dem Trocknen bei 160°. *Tetracetylverb.*, $)_4N_2$, Smp. 172 bis 173°. *Tr.*

Bistrzycki und Joseph Gyr. Das Stammcarbinol des Ros- und seine Isomeren [2]). — Um Zweifel zu heben, die, wie aus den rangaben zu ersehen, über die Konstitution einiger Diphenyltolyl- und Carbinole bestehen, haben Vff. folgende Verbb. dargestellt. *l-o-tolylcarbinol*, $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(C_6H_4CH_3).OH$, entsteht, an o-Toluylsäuremethylester auf Phenylmagnesiumbromid in Ä. einer Spur Jod einwirken läßt und nach 2stündigem Erwärmen -Prod. mit W. zers. Man erhält so schneeweiße, rhombenförmige (aus A.), Smp. 98°. Durch Reduktion mit Zn in Eisessiglsg. Wärme geht das Carbinol in *Diphenyl-o-tolylmethan*, $C_{20}H_{18}$ $I_5)_2CH.C_6H_4CH_3$, über. Sechsseitige Prismen, Smp. 82 bis 83°. Lsg. gibt das Carbinol mit HCl das *Diphenyl-o-tolylchlormethan*, $l = (C_6H_5)_2CCl.C_6H_4CH_3$, kurze, durchsichtige Prismen (aus . 136 bis 137°. Analog den obigen Verbb. wurden dargestellt: *l-m-tolylcarbinol*, $C_{20}H_{18}O$, farblose, sechsseitige Blättchen, Smp. 68°, und *Diphenyl-m-tolylmethan*, $C_{20}H_{18}$, farblose, zu Büscheln te, abgestumpfte Prismen, Smp. 60,5 bis 61,5°, $Sdp._{706}$ 354°. Das

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 217—218; vgl. auch JB. f. 1903, — [2]) Ber. 37, 1245—1253; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1300.

letztgenannte Methanderivat geht bei der Oxydation mit $CrO_{[...]}$
m-Carbinol (Smp. 67 bis 68°) über.

A. Bistrzycki und Joseph Gyr. Über die Abspaltung v[...]
oxyd aus tertiären Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäu[...]
stellung von Diphenyl-p-tolylcarbinol[1]). — Die *p-Methyltripheny[...]*
(*Diphenyl-p-tolylessigsäure*) und die *p-Carboxytriphenylessigsäu[...]*
die CO-Abspaltung ebenso leicht, wie die früher untersucht[...]
triphenylessigsäuren[2]). *Diphenyl-p-tolylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(C[...]$
[1]
OH, aus Diphenyl-p-tolylessigsäure mittels konz. H_2SO_4, bilde[...]
mit Hilfe der Grignardschen Rk. bei der Einw. von Phenylm[...]
bromid auf p-Toluylsäure-Methylester in absolut äth. Lsg[...]
oktaëderähnliche Doppelpyramiden aus Bzl., Smp. 72 bis [...]
phenylcarbinol-p-carbonsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4COOH)OH$, [...]
[1] [4]
dation des Diphenyl-p-tolylcarbinols mit $K_2Cr_2O_7$ und $H_2S[...]$
skopische, kurze Nädelchen, Smp. 200°. *Diphenyl-p-t[...]*
$(C_6H_5)_2CH(C_6H_4{-}CH_3)$, durch Reduktion des Diphenyl-p-tol[...]
[1] [4]
in Eisessiglsg. mit Zn, wird auch durch Kondensation von [...]
mit Toluol in Ggw. von $SnCl_4$ erhalten, Smp. 69 bis 70°. [...]
phenyl-p'-tolylmethan, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4{-}CH_3)(C_6H_4{-}OH)$, aus[...]
[1] [4'] [4]
p-tolylcarbinol und Phenol in Eisessiglsg. mit konz. $H_2S[...]$
skopische, weiße Nädelchen oder wetzsteinförmige Kriställch[...]
sll. in Ä., Bzl., schwer l. in kaltem A., Smp. 201°, geht beim [...]
Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in *p-[...]*
phenyl-p-tolylmethan, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4{-}CH_3)(C_6H_4{-}O{-}COC[...]$
[1] [4'] [4]
weiße Nadeln aus A., Smp. 135°. *p-Acetoxytetraphenylmetha[...]*
$C(C_6H_4{-}O{-}COCH_3)$, büschelförmig vereinigte Nädelchen au[...]
[1] [4]
Bzl. und Chlf., schwerer l. in Eisessig und A., Smp. 175°. [...]
p-tolylchlormethan, $(C_6H_5)_2CCl(C_6H_4{-}CH_3)$, durch Sättigen[...]
[1] [4]
äth. Lsg. des Diphenyl-p-tolylcarbinols mit HCl-Gas, rhom[...]
Blättchen, ll. in Ä., Bzl., Chlf., schwerer l. in A., Smp. 99°. [...]
triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4{-}COOH)COOH$, durch [...]
[1] [4]
der Diphenyl-p-tolylessigsäure in verd. Sodalsg. mit eine[...]
$KMnO_4$-Lsg., durchsichtige, mikroskopische, in der Mitte tön[...]
aufgetriebene Prismen aus Eisessig u. W., kurze, gerade P[...]
A., ll. in A., Eisessig, Aceton, schwerer l. in Ä., fast unl. in [...]
Ligroin, zers. sich unter Braunfärbung bei 246 bis 247°. [...]
$C_{21}H_{14}O_4Ag_2$, weißer Niederschlag. Die Säure wird durch k[...]
in die oben beschriebene Triphenylcarbinol-p-carbonsäure ü[...]
Triphenylmethan-p-carbonsäure, $(C_6H_5)_2CH(C_6H_4{-}COOH)$, [...]
[1] [4]
hitzen der p-Carboxytriphenylessigsäure über ihren Smp., we[...]
Smp. 162°. *Na-Salz*, feine, quadratähnliche, silberglänzende[...]

---

1) Ber. 37, 655—664. — 2) Siehe Bistrzycki und Herbs[...]
3073; 36, 2333; JB. f. 1903, S. 1300, 1304; und auch Bistrzyck[...]
briggen, Ber. 36, 3558; JB. f. 1903, S. 1303.

Acree. Über o-, m- und p-Tolyldiphenylcarbinol [1]). — Vf. in seiner Arbeit folgende Verbb. *p-Tolyldiphenylcarbinol*, $= (C_6H_5)_2(CH_3 . C_6H_4) . C . OH$. Diese früher vom Vf. aus ium und Phenyl-p-tolylketon sowie aus p-Tolylnatrium und on dargestellte Verb. läßt sich aus p-Tolylmagnesiumbromid phenon gewinnen. Kristalle (aus Ligroin), Smp. 73 bis 74°, Erhitzen mit 20%iger HNO_3 im Rohr auf 150 bis 160° *ıylcarbinol-p-carbonsäure*, $C_{20}H_{16}O_2$. *o-Tolyldiphenylcarbinol*, vird aus Benzophenon und o-Tolylmagnesiumbromid erhalten. ıus Ligroin), Smp. 98°. Das aus Benzophenon und m-Tolylbromid dargestellte *m-Tolyldiphenylcarbinol*, $C_{20}H_{18}O$, schm. Da über die Darst. von *m-Bromtoluol* nach dem Verfahren meyer Literaturangaben nicht vorliegen, so beschreibt Vf. des genannten Prod. aus m-Toluidin, die zu einer guten Aust. *Tr.*

f Baeyer und Victor Villiger. Dibenzalaceton und Triıan [2]). — Diese Arbeit besteht im wesentlichen in einer erfolgung und experimentellen Begründung der von Homolka Annahme der chinoiden Farbbase des Fuchsins. In dem n Teile der Arbeit werden die alte und die neue Chinonformel . Die Ansicht von Hantzsch, daß echte Farbbasen die ıes Ammoniumhydroxyds besitzen, ist nicht bewiesen, und ielmehr der Meinung, daß als echte Farbbase des Fuchsins Ammoniumhydroxyd, sondern die Homolkasche Iminbase ist, während beim Hexamethylviolett und allen vollständig Basen das Ammoniumhydroxyd zwar die echte Farbbase ber im chemischen Sinne nicht als existenzfähig zu bezeichnen die Rosenstiehlsche Formel wird von Vffn. diskutiert. lagen Vff. eine Nomenklatur der Farbbasen und Farbsalze sie von der Muttersubstanz des Aurins, dem Diphenylchinosgehen, dieses *Fuchson* nennen und dementsprechend das Imin *ıimin* und dessen salzsaures Salz als *Fuchsonimoniumchlorid* . In einer Tabelle werden dann alter und neuer Name von und Farbsalzen angeführt. Der experimentelle Teil der hält die Beschreibung folgender Verbb.: *p-Dimethylaminotri-inol*, $C_{21}H_{21}ON$, wird aus Benzophenonchlorid, Dimethylanilin erhalten und über das Pikrat (rote Prismen) und das saure $H_{21}ON . C_2H_2O_4$ (weiße Blättchen), gereinigt. Das Carbinol lose Nadeln, Smp. 92 bis 93°. Kondensiert man Benzhydrol methylanilin unter Zusatz von etwas salzsaurem Methylentsteht neben einer kristallinischen, nicht näher untertiären Base das *p-Monomethylaminotriphenylmethan* (kristalstarrender Sirup). Aus diesem gewinnt man durch Oxydation *omethylaminotriphenylcarbinol*, dessen Lsg. in Mineralsäuren en ist. Vff. haben ferner *Di-p-aminotriphenylmethan* daressen Acetylverb. oxydiert und dann durch Verseifung das Carbinol bereitet. *Diacetyldi-p-aminotriphenylmethan*,

. 37, 990—994. — [2]) Daselbst, S. 2848—2880; vgl. auch JB. f. 00.

$C_{23}H_{22}O_2N_2$, Nadeln, Smp. 233 bis 234°. *Diacetyldi-p-amin* *carbinol*, $C_{23}H_{22}O_3N_2$, spitze Prismen, Smp. 266 bis 267°. *I* *triphenylcarbinol*, $C_{19}H_8ON_2$. Dasselbe wird über das Pikrat scheinende Prismen) und den Methyläther gereinigt. Da bildet zugespitzte Prismen, deren Smp. bei langsamem Erhitz bis 168° liegt. *Farbsalze des Di-p-aminotriphenylcarbinols* *fuchsonimoniumsalze).* *Chlorid*, $C_{19}H_{17}N_2Cl$, grün metallisch Prismen. *Pikrat*, $C_{19}H_{16}N_2 . C_6H_3N_3O_7$, schwarze Prismen. *I* *triphenylcarbinolmethyläther*, $C_{20}H_{20}ON_2$, farblose Tafeln oder Smp. 161 bis 163°. Die Farbbase des Döbnerschen Violet fuchsonimin) ist noch weniger beständig als die Homolka base des Fuchsins, ihre Lsg. entfärbt sich beim Stehen mi Bildung des Carbinols, mit A. entsteht der Carbinoläther. In scheint sich das p-Aminofuchsonimin zu polymerisieren. base des *Viridins (p-Phenylaminofuchsonphenylimin)*, $C_{31}H_{24}$ Vff. durch Erhitzen von Dianisylphenylcarbinol, Anilin un säure dar und reinigten die Verb. über das Pikrat. Das entweder bräunliche, seideglänzende Täfelchen oder schwarze sichtige Nadeln vom Smp. 166 bis 168°. Das *Chlorid* bild das *Sulfat* goldglänzende, rhombische Täfelchen, das *Nitr* förmige Prismen, das *Pikrat*, $C_{37}H_{27}O_7N_5$, bronzefarbige Ein weiteres Kapitel der Arbeit behandelt Abkömmlinge des triphenylcarbinols, nämlich die Fuchsonimine des Parafuchsi Neufuchsins, die Polymerisations- und Kondensationsprodd. de imine, sowie das Anilinblau. Die *Farbbase des Triphenylpar* *blaus (Diphenylaminofuchsonphenylimin)*, $C_{37}H_{39}N_3$, wurde dur von p-Trianisylcarbinol, Benzoësäure und Anilin erhalten. Kristallpulver, Täfelchen (aus Xylol), Smp. 237 bis 238°. *Diphenylaminofuchsonphenylimoniums*. *Chlorid*, $C_{37}H_{30}N_3$ glänzendes Kristallpulver; *Pikrat*, $C_{37}H_{29}N_3 . C_6H_3O_7N_3$, bronz Blätter; *Triphenylpararosanilin* (Carbinol), $C_{37}H_{31}ON_3$, fa Nädelchen; *Triphenylparaleukanilin*, $C_{37}H_{31}N_3$, glänzende Na 182 bis 184°; *Pararosanilinmethyläther (Triaminotriphen* *methyläther*, $C_{20}H_{21}ON_3$, farblose, rhombische Blätter, die bei sintern; *Neufuchsincarbinolmethyläther* (Triaminotritolylcarbi äther), langgestreckte Blätter, die bei etwa 178° schm.; *Kr* *carbinolmethyläther* (Hexamethyltriaminotriphenylcarbinolme große, farblose, rhombische Tafeln, Smp. 159 bis 160°. der Arbeit bilden theoretische Erörterungen über die Carbi die Farbbasen der nicht vollständig alkylierten Aminocar über die Polymerisation und Kondensation der Fuchsonimine

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Dibenzalaceton phenylmethan [1]). — Vff. berichten über eine von H. Basse geführte Untersuchung über o-Aminotriphenylcarbinol. Aus hervor, daß die Färbung der Salze der Trianisyl- und Mono nicht nur in der p-, sondern auch in der o-Reihe übereinstimmt *triphenylcarbinol*, $C_{19}H_{17}ON$. Zur Darst. dieser Verb. läßt man säuremethylester auf Bromphenylmagnesium einwirken und

[1]) Ber. 37, 3191—3210.

Eis gekühlte Prod. mit Essigsäure. Das Carbinol bildet weiße (aus Bzl.), Smp. 121,5°. Über den Smp. erhitzt, liefert das eine teerige Masse, die Phenylacridin enthält. Mit Zn-Staub saurer Lsg. red., gibt das Carbinol acetyliertes o-Aminotriphenyl- das bei Behandlung mit HCl das *o-Aminotriphenylmethan* liefert. s *o-Aminotriphenylcarbinols.* *Chlorhydrat*, $(C_{19}H_{18}ONCl)_2H_2O$, prismatische Nadeln, Smp. etwa 164° unter Zers.; *salzsaures triphenylcarbinolchlorid*, $C_{19}H_{17}NCl_2$, entsteht beim längeren n von HCl in die äth. Lsg. vom Aminocarbinol. Kurze, durch- rechtwinklige Prismen; *Pikrat vom o-Aminotriphenylcarbinol*, $O_8N_4 = (C_{19}H_{17}ON)(C_6H_3O_7N_3)(^1/_2 C_6H_6)$, hellgelbe, rhombische (aus Bzl.), Smp. 122,5 bis 123,5° unter Zers. Beim Kochen erstofffreien Salze des o-Aminotriphenylcarbinols mit Pyridin an eine *Anhydroverb. des o-Aminotriphenylcarbinols*, $C_{19}H_{15}N$. aus zugespitzten Prismen bestehendes Kristallpulver, Smp. 250° rs. *Anhydroacetyl-o-aminotriphenylcarbinol*, $C_{21}H_{17}ON$, entsteht virkung von Essigsäureanhydrid auf Amino-o-triphenylcarbinol. prismatische Kristalle, Smp. 134,5 bis 137°. Geht in sd. Eis- mit W. versetzt, in *Acetyl-o-aminotriphenylcarbinol*, $C_{21}H_{19}O_2N$ mige Prismen, Smp. 192° unter Dampfentw.), über. *o-Amino- lmethan*, $C_{19}H_{17}N$, wird gewonnen, wenn man das Carbinol mit b und Eisessigsäure red. und die gebildete Acetylverb. mit HCl Tafeln (aus Ä.), Smp. 128 bis 130°, oktaëdrische Kristalle aus np. 94 bis 95°). *Acetyl-o-aminotriphenylmethan*, $C_{21}H_{19}ON$, arblose Prismen (aus Essigäther), Smp. 154 bis 155°. Erhitzt Pikrat des o-Aminotriphenylcarbinols im H-Strome auf 100°, t man nach dem Umkristallieren des Reaktionsprod. aus Bzl. *cridinpikrat* mit $^1/_2$ Mol. Bzl., $C_{28}H_{19}O_7N_4 = (C_{19}H_{13}N)(C_6H_3O_7N_3)$ $_3$). Aus diesem Pikrat gewinnt man mittels Pyridin das *meso- cridin*, $C_{19}H_{13}N$, Nadeln (aus A.), Smp. 181 bis 183°. Versuche auch analog der p-Reihe in der o-Reihe, vom phenylierten rbinol ausgehend, ein gefärbtes Derivat des o-Chinonimins zu führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Das o-Phenylamino- lcarbinol wurde nach der Grignard-Methode aus C_6H_5MgBr enylanthranilsäuremethylester bereitet. Der *Phenylanthranil- hylester*, $C_{14}H_{13}O_2N$, bildet ein geruchloses, fast farbloses, ziem- flüssiges Öl, $Sdp._{18,5}$ 216,5 bis 217,5°. Das *o-Phenylaminotri- rbinol*, $C_{25}H_{21}ON$, erhält man aus Ligroin in farblosen Prismen p. 127,5 bis 128,5°. Es besitzt keine basischen Eigenschaften. ehandlung des Carbinols mit alkoh. HCl entsteht das *Anhydrid ylaminotriphenylcarbinols (meso-Diphenylhydroacridin)*, $C_{25}H_{19}N$, nisches Pulver, Smp. 243,5 bis 244,5°. *Acetyl-meso-diphenyl- ridin*, $C_{27}N_{21}ON$, Smp. 216,5 bis 218,5°. Aus Dimethylanthranil- thylester und C_6H_5MgBr erhielten Vff. das *o-Dimethylaminotri- rbinol*, $C_{21}H_{21}ON$, tafelförmige Prismen, Smp. 156 bis 160°. *lrat*, $C_{21}H_{22}ONCl.H_2O$, große, farblose Prismen, Smp. 149 bis ter Dampfentw., *Pikrat*, $C_{27}H_{24}O_8H_4$. *Salzsaures o-Dimethyl- phenylcarbinolchlorid* wird als Sirup erhalten, wenn man HCl th. Lsg. des Carbinols leitet und die Fl. im Vakuum abdunstet. lie vorgenannte äth. Lsg. des Chlorids längere Zeit ohne Ab-

schluß von Feuchtigkeit stehen, so wird Formaldehyd abgesp eine Base bildet sich, die *o-Methylaminotriphenylmethan*, C_{20} stellt. Dieselbe bildet rhomboëderähnliche Kristalle, Smp. 13 Sie bildet ein Nitrosamin, ihre *Acetylverb.* schm. bei 147,5 *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{20}N{\cdot}Cl$, kurze Prismen; *Sulfat*, Nadeln; *Ox* bische Täfelchen; *Nitrat*, büschelförmig verwachsene Nädelc Schluß werden die Rkk. besprochen, welche das o-Amin carbinol mit denen der p-Verb. gemein hat, und dann solch o-Stellung der NH_2-Gruppe zuzuschreiben sind.

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Far Triphenylmethanfarbstoffe [1]). — Im Anschluß an frühere Vers Vff. mit, daß *Anilinblau*, welches dem Triphenylpararosanilin bei der Behandlung mit Alkalien nicht, wie man bisher an farblose Carbinol, sondern das schwarze *Phenylimid*, $C_{37}H_{29}$ das in seinem Verhalten dem beschriebenen Phenylimid des M prod. entspricht. *Parafuchsin* gibt beim Verreiben mit NaOH u und fast quantitativ ein *Polymerisationsprod. des Imids*, $C_{19}H_1$ gefärbte Nädelchen (aus Xylol), die der Anhydroverb. des ei dierten Carbinols entsprechen. Beim *Neufuchsin* tritt der hang zwischen dem farblosen Polymeren und dem einfachen Chinonimid zutage, da ein großer Teil der Farbbase als gef fach mol. Chinonimid auftritt (Farbbase von Homolka).

A. Hantzsch. Über die Natur der Basen aus Tripher farbstoffen [2]). — Auf die Kritik, welche des Vfs. Versuche u über die Natur der Basen aus Anilinfarbstoffen durch eine A. Baeyer und V. Villiger [3]) erfahren haben, antwortet Vf die Ergebnisse seiner früheren Versuche in vollem Maße a hält. Hiernach sieht Vf. die primären und eigentlichen Bas Farbstoffsalzen der Triphenylmethanreihe als echte Ammonium von der gleichen Farbe wie die Farbstoffsalze an. In freie festem Zustande sind sie allerdings nicht isolierbar, sondern nur in verd. wäss. Lsg., also in fast völlig dissoziiertem Zust isomerisieren sich mit einer wechselnden, stets aber meß schwindigkeit zu den Pseudobasen oder Carbinolen.

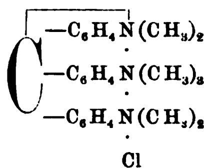
Paul Gerlinger. Zur Umlagerung echter Farbbas binolbasen und echter Farbstoffcyanide in Leukocyanide [4]). Arbeiten von Hantzsch und Kolb über Pseudoammoniumb von Hantzsch und Osswald über die Umwandlung von Fa Pseudoammoniumhydrate, Cyanide und Sulfonsäuren ist gesa den erhaltenen Zahlen des Rückganges der Leitfähigkeit Systemen Farbsalz + Alkalihydroxyd oder Farbsalz + A eine Geschwindigkeitskonstante für die stattfindende Umset den bekannten Gleichungen sich nicht berechnen läßt. Vf den Weg an, wie man leicht zu einer Reaktionsgleichung z nung gelangen kann. Die Umlagerung der echten Farbba Carbinole und der echten Farbstoffcyanide in Leukocyanide i zweiter Ordnung. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen

---

[1]) Ber. 37, 1183—1184. — [2]) Daselbst, S. 3434—3440. — [3]) angehenden Referate. — [4]) Ber. 37, 3958—3963.

lt und graphisch dargestellt. Die von Hantzsch und Osswald stellte Theorie einer Umlagerung der zuerst entstehenden Farb- oder Cyanide zu Pseudobasen oder Pseudocyaniden schließt sich atsachen noch enger an, als die genannten Autoren selbst an- n. *Tr.*

i. v. Georgievics. Eine neue Formel für die basischen Tri- lmethanfarbstoffe [1]. — Der gesetzmäßige Zusammenhang, welcher ien der Gruppe der Rosanilinfarbstoffe und jenen der Malachitgrün- besteht, sowie die allmähliche, bis zur Entfärbung gehende ung der Farbe, welche beim Behandeln dieser Farbstoffe mit starken Säure eintritt, hat den Vf. veranlaßt, neue Konstitutions- ln für diese Farbstoffe aufzustellen. Er geht von der Annahme daß bei dem Übergange der farblosen Carbinolbasen in die Farb- alle 3 in p-Stellung befindliche NH_2-Gruppen in Mitleidenschaft en werden. Sobald Salzbildung eintritt, soll en drei N-Atomen das Bestreben geweckt n, in den fünfwertigen Zustand überzugehen. ristallviolett nimmt Vf. die beistehende Formel wei Anilinreste in dieser vermögen nicht, vorherige Sprengung zweier Bindungen ohne es HCl zu addieren. Vf. bespricht an dieser Formel die Anlagerung von HCl, d. h. Bildung zwei-, drei- iersäuriger Salze. *Tr.*



Hugo Kauffmann. Zur Formel der basischen Triphenylmethan- offe [2]. — Vf. ist der Ansicht, daß für die von v. Georgievics schlagene Konstitutionsformel für basische Triphenylmethanfarb- keine Anhaltspunkte vorliegen und die genannten Farbstoffe sich ehr so verhalten, wie die übliche chinoide Formel es erwarten Die Farbe der Benzolderivate kann entweder von einem chinoiden herrühren oder es sind Chromophore, sehr häufig auch Auxochrome en, die mit einem wahren Benzolring die Farbe hervorrufen. Bei Triphenylmethanfarbstoffen treffen wir beide Arten der Farb- gung an. Kristallviolett z. B. enthält einen chinoiden und zwei ide Ringe. Letztere sind verbunden mit einem Auxochrom $N(CH_3)_2$, hromophor ist der Komplex $-\underset{|}{C}:C<\begin{smallmatrix}C=C\\C=C\end{smallmatrix}>C:N(CH_3)_2Cl$. Durch ng von Säuren (auch Halogenalkylen) wird die besondere Wir- der Aminogruppe mehr oder weniger vollständig vernichtet. Vf. t am Kristallviolett, welche Wirkung die Anlagerung von Säuren muß. Auch der spektroskopische Befund läßt sich an Hand der idformel erklären, desgleichen die Verschiedenheit der Dissoziations- der Carbinol- und der Farbstoffsalze. Die Wirkung der Amino- e kann anstatt durch Salzbildung auch durch Acetylierung auf- en werden. *Tr.*

Hans Sachs und Richard Thonet. Über Oxyfuchsone [3]. — ensiert man Benzophenonchlorid mit Brenzcatechin in Ggw. von H_2SO_4, so entsteht neben dem *Diphenylmethylenäther des Brenz-*

---

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 37—39. — [2]) Daselbst, S. 117—118. Ber. 37, 3327—3334.

catechins, $C_{19}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C<^{O}_{O}>C_6H_4$ (farblose I
93°), das *3,4-Dioxytriphenylcarbinol,* $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5$
$(OH)_2$. Lichtgelbes Pulver, das beim 2 stündigen Erhitz
105° in *Chin-2-Oxyfuchson*, $C_{19}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2 . C:$(
übergeht. Letzteres bildet ein dunkel orangefarbene
Smp. 123°. Scheint aus Benzollsg. durch P. Ä. als Additi
gelbes Pulver) gefällt zu werden. Die Einw. von Benz
auf Pyrogallol führte zu keinem einheitlichen Prod. I
sation von Brenzcatechin mit Dimethoxybenzophenon en
oxy-3',4'-dimethoxytriphenylcarbinol, $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H$
$(OH)_2][C_6H_3(OCH_3)_2]$, dem nicht methoxylierten Carbino
73 bis 74°. Durch Kondensation von Tetramethyldiami
mit Brenzcatechin wurde Liebermanns *Protoblau*, [(CH
$[C_6H_3(OH)_2]OH$ (homogenes blaues Pulver), erhalten. W
und Benzoylchlorid in CS_2 mit $AlCl_3$ kondensiert, so erhäl
veratrol, das mit C_6H_5MgBr *3,4-Dimethoxytriphenylcarb*
liefert. Kristalle, Smp. 151,5°. Mit Zn-Staub und E
gibt das Carbinol das *3,4-Dimethoxytriphenylmethan*, C_2
Blättchen, Smp. 110,5°. Das Dimethoxytriphenylmethan
aus Oxyfuchson oder dem entsprechenden Carbinol du
mit Zn und HCl in CH_3OH-Lsg. bereiten. Beim Einleit
die Chlf.-Lsg. des 3,4-Dimethoxytriphenylcarbinols erhäl
methoxytriphenylchlormethan, $O_{21}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2.CCl.$
Kristalle, Smp. 148,5°, die beim langsamen Erhitzen un
von CH_3Cl vermutlich in das Methoxyfuchson übergehen

Otto Fischer und Georg Schmidt. Beiträge zu
Triphenylmethanfarbstoffe[1]). — Aus der Tatsache, da
phenylmethanfarbstoffe nicht nur 3, sondern 4 Moll. HCl
mögen, hatte Rosenstiehl geschlossen, daß auch das Ca
durch HCl ersetzt wird. Gegen diese Annahme spricht d
Miolatis, daß nicht bloß Rosanilin, sondern auch Leuk
HCl bindet, somit die Carbinolgruppe nicht in Betracht
Vff. haben einige *Salze des Pararosanilins* dargestellt, u
entscheiden, ob bei dieser Salzbildung das Carbinolhyd
der Theorie von E. und O. Fischer austritt. Es zeigte
hydrat, Nitrat und Hg-Salz schon durch Umkristallisiere
frei werden, während das Kristallw. beim Hydrobromid
bei 120 bis 130° ausgetrieben wird. *Jodhydrat*, $C_{19}H_{18}N$
amorpher, nach und nach kristallinisch werdender Niede
hydrat, $C_{19}H_{18}N_3Br + 3H_2O$, feine grüne Nadeln (aus ve
$C_{38}H_{36}N_6 . SO_4 + 3H_2O$, feine, dunkelgrüne Nadeln; *Nitra*
dunkelgrüne Nadeln (aus W.); *Quecksilberdoppelsalz*, C
schöne braune Nadeln (aus verd. A.); *Fluorhydrat*, feine
(aus W.); *Ferrocyanat*, hellgrüne Nadeln (aus verd. A.).
paraleukanilin, $C_{25}H_{25}O_3N_3$, erhält man aus Paraleukan
bis 208°) beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäur
150 bis 160° unter Druck. Will man vom Rosanilin aus

---

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 1—4.

r Eisessiglsg. desselben Zinkstaub bis zur Entfärbung und erhitzt nit Essigsäureanhydrid unter Druck. Schwach rötlich gefärbte en, Smp. 200 bis 201°. In Eisessiglsg. mit PbO_2 oxydiert, gibt *cetylpararosanilin*, $C_{25}H_{25}O_4N_3$, farblose Nadeln (aus Aceton und np. 192°. Beim Kochen mit Mineralsäuren entstehen Fuchsin- Einw. von HCl-Gas auf in absolutem A. suspendiertes Tetra- liamidotriphenylmethan sowie Hexamethylparaleukanilin ergab, se Verbb. mehr HCl aufzunehmen vermögen, als der Anzahl der ruppen entspricht. Weitere Versuche der Vff. behandeln die on von Leukobasen in alkalischer Lsg. durch O. Untersucht Trinitrotriphenylmethan und p-Nitrotetramethyldiamidotriphenyl-, die in einer Lsg. von A. und Bzl. nach Zusatz von alkoh. NaOH ft behandelt wurden. Die Rk. ist beendigt, wenn auf erneuten von NaOH keine Blaufärbung mehr eintritt. Der nach Ent- von Bzl. und A. verbleibende Rückstand liefert nach dem Reinigen , bei 188 bis 189° schm. Kristalle vom Trinitrodiphenylcarbinol s in granatroten Rosetten kristallisierenden, bei 148 bis 149° -Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinols. Zum Schluß gehen Mitteilungen von A. G. Green über die Einw. von A. auf stark sgg. einer Rosanilinverb. näher ein. *Tr.*

les Schmidlin. Nomenklatur der Rosaniline[1]). — Vf. läßt t die Präposition para weg und legt den Ausdruck Rosanilin le. Das früher Rosanilin bezeichnete Homologe nennt er *Rosa-uidin*, die Fuchsinbasen (C_{24} und C_{22}), sog. Neufuchsin, nennt er *oluidin* und *Rosatritoluidin*. Die entsprechenden Leukobasen dann als *Leukanilin*, *Leukomono-*, *Leukodi-* und *Leukotritoluidin* ennen sein. Unter dem Namen Rosanilinchlorhydrat hat man das Fuchsin verstanden. Die hydratischen Carbinolbasen wären ie früher als *Rosanilincarbinole* zu bezeichnen. *Tr.*

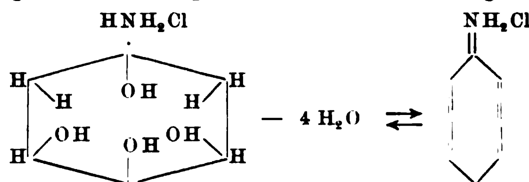
les Schmidlin. Tetraoxycyklohexanrosaniline. Neue Kategorie blosen Derivaten[2]). — In früheren Mitteilungen hat Vf. gezeigt, sanilinsalze 4 Moll. HCl bzw. 4 Moll. NH_3 zu addieren vermögen. solche Verbb. als Tetrachlor- und Tetraminocyklohexanrosaniline net. Vf. zeigt nun, daß auch 4 Moll. H_2O aufgenommen werden . Die Bildung dieser neuen Prodd. beruht auf einer einfachen yse in saurer Lsg., und hierauf ist die Entfärbung von Fuchsin- n Ggw. von Säure zurückzuführen. Die Trichlorhydrate vom in und Rosamonotoluidin sind in heißer HCl wenig l. und kri- ren in schwarzen Salzen. Im Gegensatz hierzu sind die Salze osaditoluidin und Rosatritoluidin in HCl ll. und bleiben auch em Erkalten der Fl. gelöst. Nach 24 bis 48 stündigem Stehen ne solche tiefrot gefärbte Lsg. entfärbt und in eine vollkommen Kristallmasse umgewandelt. Die so erhaltenen Verbb., das *Tri-drat* vom *Tetraoxycyklohexanrosaditoluidin* und das *Trichlor-* vom *Tetraoxycyklohexanrosatritoluidin*, sind bei gewöhnlicher ratur beständig, bei 50° verlieren sie 4 Moll. H_2O, werden schwarz, sie in die Trichlorhydrate übergehen, bei 100° entstehen schließ-

Compt. rend. 139, 504—505. — [2]) Daselbst, S. 506—507.

lich die charakteristisch grün gefärbten einsäurigen Fuchsinsal man das Tribromhydrat und das Carbinoltribromhydrat des He violetts der feuchten Luft aus, so entsteht ein weißes Pulver, chlorhydrat vom *hexamethylierten Tetraoxycyklohexanrosanilin.* l. sich in kaltem W. ohne Färbung, in der Wärme wird diese lett. Nach Vf. enthalten die Rosanilinsalze 4 doppelte aliphati dungen.

. Jules Schmidlin. Die Tetraoxycyklohexanrosaniline [1]. Lambrecht und Weil [2]) ist ein farbloses *Oxalat* vom *Mal* $C_{23}H_{26}ON_2 . 2C_2H_2O_4 . 3H_2O$, beschrieben worden, das bei 7 W. verliert und in das gefärbte Malachitgrünoxalat übergeht . $2C_2H_2O_4$). Vf. ist nun auf Grund der bei den Rosanilins machten Beobachtungen der Ansicht, daß es sich bei diesen 3 nicht um Kristall-, sondern um Konstitutionswasser handelt. lose Oxalat ordnet sich daher nach seiner Zus. und seinen Eige unter die Tetraoxycyklohexanrosaniline ein und besitzt die $C_2H_2O_4 . (CH_3)_2N . C_6H_4 . CH(C_6H_5) . C_6H_6(OH)_4N(CH_3)_2 . C_2H$

Jules Schmidlin. Carbinolsalze und Cyklohexanrosanil färbungserscheinungen [3]). — Vf. hat durch frühere Mitteilun gewiesen, daß Rosanilinsalze 4 doppelte aliphatische Bindu halten, damit scheidet die von Rosenstiehl gegebene Fo während die von Fischer und Nietzki aufgestellte Chi dadurch eine Stütze erfährt, daß die weißen Salze beim Erhit Abspaltung von 4 Moll. H_2O in schwarze Salze übergehen.





Vf. hat ferner die Entfärbungserscheinung untersucht, die bei mit überschüssiger Mineralsäure eintritt. Otto Fischer erkl Vorgang als eine Ionenrk., während andere Forscher die Bil hydratischen und farblosen Carbinolsalzen annehmen. Thermo Versuche lehrten, daß wasserfreies und schwarzes Trichlorh Fuchsin in verd. HCl ($HCl + 100H_2O$) eine sekundäre Er geben, welche die Fl. unter Entw. von etwa 5 Cal. entfärbt. nun dieses farblose Prod., in derselben Fl. gelöst, 5 Cal. we wickeln. Der Versuch ergab, daß Carbinoltrichlorhydrat a mehr entwickelt, während das Cyklohexansalz 5 Cal. weniger und eine farblose Lsg. ohne sekundäre Erscheinung gibt. Di bilden also mit überschüssiger Mineralsäure farblose Lsgg., ind W. gebunden werden und der Chinonkern in einen Hexahy kern übergeht, es entsteht das Trichlorhydrat vom Tetraoxycy rosanilin. Bei der Neutralisation von Rosanilincarbinolen

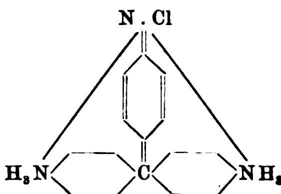
---

[1]) Compt. rend. **139**, 676. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 1488. — rend. **139**, 521—524.

er Benzolkern über den Hexahydrobenzolkern in den Chinon-
er. *Tr.*

les Schmidlin. Thermochemischer Vergleich zwischen Ros-
und Leukanilinen [1]). — Vf. macht Angaben über die Neutrali-
värme von verschiedenen festen *Rosanilincarbinolen* und *Leuk-*
, sowie über die Hydratationswärme des Rosanilinmonochlor-
und die Neutralisationswärme bei der Bildung von Carbinolsalzen.
ermochemischen Messungen bestätigen von neuem die Fähigkeit
häufung basischer Eigenschaften an einer begünstigten Gruppe.
teilt Vf. mit, daß die Monochlorhydrate der Rosaniline, entgegen
erigen Annahme, mit 1 Mol. H_2O kristallisieren, das sie erst bei
rlieren. Wenn man die Ggw. von H_2O vermeidet, bilden Car-
auch gefärbte Salze, die dreisäurigen Carbinolsalze, die von
sch entdeckt sind. Carbinol entwickelt bei der Bildung von drei-
n Carbinolsalz ungefähr dieselbe Wärmemenge wie die Leuk-
wenn sie in dreisäurige Leukosalze übergehen. Die bei der
me von 3 Moll. Säure zur Bildung gefärbter Salze des Carbinols
elte Wärme ist größer als diejenige, welche durch die Bildung
binolsalzen oder entsprechenden Leukosalzen entsteht. Hieraus
sich die Unbeständigkeit der Carbinolsalze und ihre Tendenz,
Värmeentw. gefärbte Salze zu bilden. Bei den gefärbten Salzen
as erste Mol. Säure viel mehr Wärme als die folgenden, diese
ung scheint bei den stärkeren Basen noch mehr hervorzutreten.
rmemenge, die bei der Bindung von 4 Moll. H_2O entwickelt wird
Chinonkern vernichtet, ist für Hexamethylrosanilin größer als
atritoluidin. Das färbende Mol. enthält sowohl eine exother-
wie eine endothermische Gruppe. Die Salzbildung gewisser
omer Gruppen führt zu einer besonderen Anordnung des Mol.,
bedingt, daß eine endothermische chromophore Gruppe an einen
Ort versetzt wird. *Tr.*

les Schmidlin. Die Konstitution der Rosanilinsalze und ihr
smechanismus [2]). — Vf. hat die Chinonformel von Fischer und
i etwas modifiziert, um den Mechanismus der Erscheinungen,
die Färbung hervorrufen und aufheben, erklären zu können.
ösen von *Rosanilincarbinol* in verd. Essigsäure beobachtet man
nte Phasen, eine, die mit einer starken Wärmeentw. eine farb-
liefert, und eine zweite Phase, bei der die Wärme absorbiert
d die Färbung auftritt. Bei der ersten Phase, sobald das Car-
it Säure in Berührung kommt, verlieren die 3 (NH_2)-Gruppen
ichartigkeit, und 2 Atome H wechseln ihren Platz. Die plötzlich
doppelten aromatischen Bindungen
sich mit W., um ein farbloses, ein-
Salz des Tetraoxycyklohexanrosani-
bilden. Es bildet sich intermediär
les Prod. In der zweiten Phase ent-
nn unter Abspaltung von 4 Moll. H_2O
oides System (s. beistehende Formel).



[1]) Compt. rend. 139, 542—544; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1302. —
[2]) Compt. rend. 139, 602—604.

Aus diesem gefärbten Monochlorhydrat (Fuchsin) entsteht un
gung der Triazinkette und Aufnahme von 2HCl das gefärbt
beständige Trichlorhydrat des Rosanilins, das in Ggw. von
farblose hydratische Derivat des Cyklohexans übergeht.
wird die Entfärbung der Salze durch Säureüberschuß erklärt
erklärt Vf. die Lsg. des Carbinols in überschüssiger Säure.

Jules Schmidlin. Mehrsäurige Salze der Rosaniline
Chlorhydrate, welche Vf. erhalten hat, sind sehr beständig,
Darst. basiert auf der Tatsache, daß die von A. W. Hofr
schriebenen braunen Körper HCl in gelöster Form zurückh
HCl im Vakuum über KOH verlieren, indem die braune, kris
Masse schwarz und geruchlos wird. *Trichlorhydrat vom*
schwarze Kristalle; *Trichlorhydrat vom Pararosanilin*, schwarz
Trichlorhydrat vom Hexamethylpararosanilin, violettschwarz
In den meisten chemischen Lehrbüchern wird die Entfärbung
säurigen Rosanilinsalzen auf die Bildung von zwei- und dr
Salzen zurückgeführt. Diese Angaben sind nach Vf. unricht
Salze, die Vf. dargestellt hat, sich in W. und A. mit dersel
lösen wie die einsäurigen Salze und der Farbcharakter durch
gung der im Mol. existierenden basischen Funktionen nicht
wird. Rosenstiehl will dadurch ein Tetrachlorhydrat erhal
daß er Fuchsin mit HCl sättigte und den HCl-Überschuß d
trockenen Luftstrom entfernte. Bei diesem sog. Tetrachlor
aber nach Vf. die HCl-Abspaltung nicht beendet. Sättigt m
wöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke, so komm
einem Prod. von roter Farbe, welches die Zus. eines Pentach
überschreitet. Erniedrigt man die Temperatur, so wird
orange unter Bindung von HCl, bei — 70° wird es strohgelb,
spricht für ein Zwischenprod. von Hexa- und Heptachlorhydr

Jules Schmidlin. Chlorwasserstoffadditionsverbindu
Rosanilinsalzen; ihre Dissoziation, Thermochemie und Konstit
Die normalen dreisäurigen Salze, die ihren Farbcharakter
haben, nehmen bei sehr niederer Temperatur (flüssige Luft)
auf, indem Entfärbung eintritt. Man kann so ein vollkomm
Heptachlorhydrat vom Rosanilin erhalten. Dieses weiße Pro
gewöhnlicher Temperatur HCl wieder ab, es wird gelb, orange
schwarz (Trichlorhydrat), beim Erhitzen geht es schließlich i
säurige Salz über. Diese Umwandlung ist umkehrbar. Von
Vf. untersuchten Chlorhydraten war das Trichlorhydrat da
welches einen festen Dissoziationsdruck zeigte. Da die Dis
versuche, abgesehen vom Trichlorhydrat, keine wohl definiert
erkennen lassen, so hat Vf. den Grund hierfür zu ermitteln
Die kalorimetrischen Bestimmungen zeigen nun, daß 1 Tl. HC
einer Lsg. absorbiert wird und ein anderer Tl. an das Mol.
wird. Aus diesem Grunde beobachtet man die Erscheinung
ziation nicht. Bei Rosanilin und Hexamethylrosanilin entspr
bei sehr niedriger Temperatur erhaltenen weißen HCl-Prodd.

---

[1]) Compt. rend. 138, 1508—1510. — [2]) Daselbst, S. 1615—16

on von 8 HCl. Da 1 Mol. HCl davon im Zustande der Lsg. vor- wird, so entspricht der weiße Körper einem Heptachlorhydrat, elches Vf. die Zus. eines Hexahydrobenzolderivats annimmt und *Trichlorhydrat* des *Tetrachlorcyklohexanrosanilins* betrachtet. *Tr.*

ludolf Lambrecht und Hugo Weil. Über ein farbloses Chlor- t des Rosanilins[1]). — Bezugnehmend auf eine Mitteilung von Schmidlin[2]) weisen Vff. darauf hin, daß sie schon längere Zeit *rbloses Rosanilinchlorhydrat*, $C_{20}H_{21}ON_3 . 2HCl + 4H_2O$, unter länden gehabt. Dasselbe erhielten sie durch Lösen von gewöhn- , gut kristallisierendem Rosanilin in 2 Vol.-Tln. heißer 30%iger Das farblose Chlorhydrat löst sich in der Kälte in W. mit ganz cher Rosafärbung, erst in der Hitze tritt intensiv rote Färbung Aus den Lsgg. fällen Alkalien Rosanilinbase. Neufuchsin gibt leich starker HCl keine Kristallabscheidung. *Tr.*

ules Schmidlin. Ammoniakalische Additionsverbindungen von ilin[3]). — Die normalen dreisäurigen Salze der Rosaniline gehen Aufnahme von 2 Moll. HCl in ein rotes Pulver über. Da Ros- salze aber auch 2 Moll. NH_3 unter Bildung carminroter Körper n, so suchte Vf. zu entscheiden, ob nicht bloß bei gewöhnlicher, rn auch bei niederer Temperatur ein analoges Verhalten sich kon- ren läßt, da unter solchen Bedingungen unter Bindung von 4 Moll. Entfärbung eintritt. In der Tat, das Monochlorhydrat vom Para- lin wird bei — 15° unter Aufnahme von 3,9 Moll. NH_3 weiß. g verhält sich Hexamethylpararosanilin bei — 23°. Die thermo- sche Bestimmung zeigt allerdings, daß diese Aufnahme von $4NH_3$ anders erfolgt, als wenn 4 HCl aufgenommen werden. Bei der ufnahme muß man die Entstehung einer festen Lsg. annehmen, r Bindung des NH_3 handelt es sich aber um eine chemische Verb. würde es also mit dem *Monochlorhydrat* des *Tetraminocyklohexa- lins* zu tun haben. Nach all diesen Versuchen muß man annehmen, lie Rosanilinsalze ungesättigte Moll. darstellen. Die Grenze der ung ist mit 4 Moll. HCl oder 4 Moll. NH_3 erreicht. *Tr.*

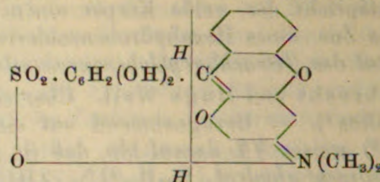
ludolf Lambrecht und Hugo Weil. Notiz über eine rasche scheidung von Rosanilin und Pararosanilin[4]). — Käufliches *Ros-* löst sich in 20 Vol.-Tln. 30%iger HCl in der Wärme völlig auf, ine solche Lsg. bleibt auch bei tagelangem Stehen ohne Abschei- Bei analoger Behandlung von *Pararosanilin* kristallisieren aus sg. schwerl. Chlorhydrate aus. An einer solchen Abscheidung läßt och ein Zusatz von 1/2 Proz. Pararosanilin erkennen. *Tr.*

lugo Weil. Erwiderung[5]). — Vf. antwortet auf einen Passus lich der Fällung von Fuchsinlsgg. durch verd. Alkali, der sich in Abhandlung von W. L. Jennings[6]) findet. *Tr.*

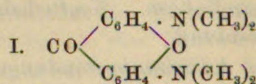
. Liebermann und A. Glawe. Über die Spaltung der Dioxy- ethylrosaminsulfosäure[7]). — Nach Liebermann spaltet sich ioxytetramethylrosaminsulfosäure durch Kochen mit Alkali unter

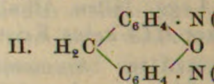
) Ber. **37**, 4326—4327, 4647. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — pt. rend. **138**, 1709—1711. — [4]) Ber. **37**, 3031. — [5]) Daselbst, S. 1014—1015. Ber. **36**, 4022; vgl. JB. f. 1903, S. 1302. — [7]) Ber. **37**, 203—210.

Bildung einer schwefelfreien Base. Diese Spaltung ver
Schema:

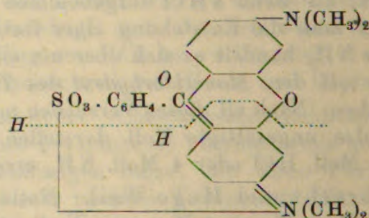


Bei der Spaltung wurden isoliert: *Tetramethyldiam*
$C_{17}H_{18}N_2O_2$, Smp. 240°, und *Tetramethyldiamidoxanthon*
Smp. 113°. Beide Verbb. sind identisch mit den von B
schriebenen Substanzen und liefern identische Platinver





Demnach zerfällt die Rosaminsulfosäure in das Xanthon
catechinsulfosäure: $C_{23}H_{22}N_2SO_6 + H_2O = C_{17}H_{18}N_2C$
SO_3H. Das Xanthon stammt aus der Spaltung des beige
körpers. — Einer ähnlichen Spaltung, aber erst bei stär
Alkalis, unterliegt die Tetramethylrosaminsulfosäure vo
deren Leukoprod. $C_{23}H_{24}N_2SO_4$ eine recht schwache Sä
Farbstoff wird nach der Gleichung $C_{23}H_{22}N_2SO_4 + H_2O$
$+ C_5H_{11}NO$ gespalten und liefert dabei das *Kaliumsal*
amidooxybenzophenonmonosulfosäure $KSO_3 . C_6H_4 . CO . C_6H$
Diese Spaltung würde also nach folgendem Schema verl



Diese und ähnliche Spaltungen könnten so erklärt w
Spaltung durch die Doppelbindungen der chinoiden Forn

Ch. Lauth. Alkaliechte Farbstoffe des Triphenylm
hat auf die red. Kondensationsprodd., die man aus Monor
und Dimethyl- bzw. Diäthylanilin erhält, Acetylchlor
anhydrid und Benzolsulfonchlorid einwirken lassen, um
Gruppe zu ersetzen. Acetyliert wurde die Leukobase
anhydrid unter Zusatz von wenig H_2SO_4. Das Prod
gelöst und mit NH_3 gefällt. Die Einw. von $C_6H_5SO_2Cl$
base geschah in Benzollsg. Mit H_2SO_4 (10 Proz. SO_3)
haltenen Prodd. so lange bei gewöhnlicher Temperatur
NH_3 keine Fällung mehr gab. Die entstandenen Disul
man alsdann mit PbO_2 in dem Patentblau analoge Farb
sind reiner im Farbenton und alkalibeständig.

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 794—795; Compt. rend. **138**,

…eopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur …lung von Triphenylmethanfarbstoffen unter Verwendung von Di- … und Diäthyl-p-toluidin. [D. R.-P. Nr. 149322][1]). — Man …grünlichblaue bis blaugrüne Farbstoffe der Triphenylmethanreihe … Kondensation von Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenz- …in konz. H_2SO_4 mit Dimethyl- und Diäthyl-p-toluidin und Oxy- …der erhaltenen Leukobasen. *Oett.*

…rbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren …rstellung von roten basischen Farbstoffen der Triphenylmethan- … [D. R.-P. Nr. 150440][2]). — Benzaldehyd oder dessen Substi- …rodd. werden mit Monoalkyl-o-amido-p-kresol kondensiert und …altenen Basen nach erfolgter Schließung des Pyronringes oxy- … *Oett.*

…rtin Freund und Heinrich Beck. Einwirkung von Benzyl- …iumchlorid auf Kristallviolett[3]). — Bei der Einw. von chemisch … vorher getrocknetem Kristallviolett (2 Moll.) auf Benzylmagne- …orid (8 Moll.) in Ä. erhält man *Hexamethyltriamidotriphenyl- …ethan*, $C_{32}H_{37}N_3 = [(CH_3)_2N . C_6H_4]_3C . CH_2 . C_6H_5$, schwach …färbtes Kristallmehl, Smp. 181 bis 182°, ll. in HCl. Zusatz von … salzsauren Lsg. gibt das *Jodhydrat*, $C_{32}H_{37}N_3 . 3HJ$, in W. und … unl. Kristalle, Smp. 267 bis 268° unter Zers. Digerieren mit …bt ein *Jodmethylat.* Oxydationsmittel führen zu keinem Farbstoff. *Tr.*

…thur Mothwurf. Über Tri-p-tolylcarbinol[4]). — Die Versuche … lehren, daß durch Eintritt der CH_3-Gruppe in die p-Stellung …riphenylcarbinol die Basizität erhöht wird, und zwar ist die …g dreier CH_3-Gruppen annähernd so groß wie die einer p-Meth- …ppe. Das Tri-p-tolylcarbinol wurde aus p-Jodtoluol und p-To- …emethylester nach der Grignard-Methode bereitet. Man erhält …chst als Öl. Aus Eisessig gewinnt man die *Eisessigverb.* des …*lylcarbinols*, $C_{22}H_{22}O + C_2H_4O_2$, lange, farblose Prismen, Smp. …f 87°. Aus der äth. Lsg. dieser Verb. bereitet man mit NaOH …binol. *Tri-p-tolylcarbinol*, $C_{22}H_{22}O$, große, farblose, kugelige …e (aus P.Ä.), Smp. 96,5°. In kochendem Eisessig löst sich das …l mit gelbgrüner Farbe, die beim Erkalten verschwindet. In …Lsg. wird das Carbinol durch Zn und HJ leicht zu *Tri-p-tolyl-* … $C_{22}H_{22}$, red. Große, monokline Prismen, Smp. 53 bis 54°, Sdp. …o 400°. Gibt mit Brom das Bromid, dessen Lsg. in H_2SO_4 mit …s Carbinol zurückbildet. *Tri-p-tolylcarbinolchlorid*, $C_{22}H_{21}Cl$, …31° (Gomberg 173°), liefert mit Br ein rotes Perbromid, mit …uschwarze Nadeln des Perjodids. Gibt mit Metallchloriden …alze. *Tri-p-tolylchlormethanaluminiumchlorid*, $C_{22}H_{21}Cl . AlCl_3$, …ne, verfilzte Nadeln, die durch W. zers. werden. *Tri-p-tolyl- …bromid*, gelbliche Rhomboëder, Smp. 161 bis 163°. *Perjodid …-p-tolylcarbinoljodids*, $C_{22}H_{21}J_3$, blauschwarze Nadeln. Durch …es Chlorids in sd. A. entsteht der *Tri-p-tolylcarbinoläthyläther*, …4° (Gomberg 105°). *Tri-p-tolylacetonitril*, $C_{23}H_{21}N$, aus Chlorid

…Patentbl. **25**, 437. — [2]) Daselbst, S. 720. — [3]) Ber. **37**, 4679—4680. …selbst, S. 3153—3163.

und $Hg(CN)_2$, farblose Rhomboëder, Smp. 192°. *Tri-p-tolylmet* $C_{23}H_{21}NS$, aus Chlorid und Rhodanammonium, feine, la Smp. 147 bis 148°. *Tri-p-tolylmethylsulfonsaures Natrium*, C + H_2O, feine, seidenglänzende Nadeln (aus W.). *Tri-p-t amin*, $C_{22}H_{23}N$, aus Chlorid und NH_3, monokline Prismen (au Smp. 97°. *Acetyltri-p-tolylcarbinolamin*, feine, farblose N 211°. *Tri-p-tolylcarbinolanilid*, $C_{28}H_{27}N$, kleine, rhombisc Smp. 131°. Aus Tri-p-tolylcarbinol und Phenylhydrazin entsteht *Azobenzoltri-p-tolylmethan*, $C_{28}H_{26}N_2$, lange, ge Smp. 113 bis 116° unter Zers. Das Zwischenprod. *Benz p-tolylmethan* entsteht aus dem Carbinolchlorid und Pheny äth. Lsg. Mit Hydroxylamin erhält man aus dem Chlorid, Versuchsbedingungen, entweder *β-Tri-p-tolylmethylh* $C_{22}H_{23}ON$ (monokline, farblose Prismen, Smp. 103 bis 105 *tri-p-tolylmethylhydroxylamin*, $C_{44}H_{43}ON$ (lange, farblose N 155°). Aus dem erstgenannten Prod. entsteht mit Essigsä das *Acetyltri-p-tolylmethylhydroxylamin*, farblose, vierseitige S 157°. Rauchende HNO_3 liefert mit dem Carbinol in der wiegend dreifach, in der Wärme sechsfach nitrierte Prodd *tri-p-tolylcarbinol*, $C_{22}H_{19}O_7N_3$, schwach gelb gefärbte, tetra men, Smp. 162°. *Hexanitrotri-p-tolylcarbinol*, $C_{22}H_{16}O_{13}N$ monokline Prismen, Smp. 253°. Nitriert man Tri-p-toly kann man zu einem Tri- bzw. Hexanitroprod. gelangen. *nitrotri-p-tolylmethan*, $C_{22}H_{16}O_{12}N_6$, bildet gelbe, monokl Smp. 280°.

E. Noelting. Über Farbstoffe der Naphtyldiphenyl naphtylphenylmethan- und Trinaphtylmethanreihen [1]). — Gemeinschaft mit Freyss, Serra, Dreyfus, Bourry un ausgeführten Arbeit wurden Dinaphtylphenylmethanderiv methyl-p-amidobenzaldehyd (bzw. Nitroprodd. desselben) Äthyl-, Phenyl- und Tolylnaphtylamin kondensiert und die e Leukobasen oxydiert, oder es wurden zunächst gemisch naphtylphenylketone dargestellt und diese mit sekundär aminen kondensiert. Die Farbstoffe bzw. Leukobasen der methanreihe wurden aus sekundären Naphtylaminen und Orthoameisensäureester gewonnen. Um Diamidophenylnap bereiten, wird Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit e naphtylamin durch Erhitzen innig gemischt, nach dem E man $POCl_3$ zu, erwärmt einige Stunden und isoliert aus ammoniumverb. enthaltenden Schmelze, indem man die alk selben mit konz. NaOH versetzt, das entsprechende Keton kann man das Keton auch dadurch isolieren, daß man Rohschmelze in konz. H_2SO_4 in W. gießt. Beschrieben w Arbeit folgende Ketone: *Keton*, $C_{20}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2N$. $C_{10}H_6NHCH_3$, hellgelbe Kristalle, Smp. 211 bis 212°; *Keto* = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6NHC_2H_5$, grünliche prismatis Smp. 162°; *Keton*, $C_{25}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}$

---

[1]) Ber. 37, 1899—1920; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1305 f.

…be Nadeln, Smp. 201 bis 202°; *Keton*, $C_{26}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2N$ … $CO.C_{10}H_6NH.C_7H_7$, hellgelbe Nadeln, Smp. 221°; *Keton*, $C_{22}H_{24}ON_2$ … $H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6NHCH_3$, große gelbe Kristalle, Smp. 149°; … $C_{23}H_{26}ON_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6NHC_2H_5$, grüne bzw. …Kristalle, Smp. 133,5°; *Keton*, $C_{27}H_{26}ON_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO$ … NHC_6H_5, gelbe derbe Kristalle, Smp. 146 bis 147°; *Keton*, … $ON_2 = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CO.C_{10}H_6NHC_7H_7$, grünlichgelbe Nadeln, …76 bis 177°. Mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. geben diese … die entsprechenden Hydrole, beim Erhitzen mit NH_4Cl und … liefern sie Auramine. Behandelt man die alkoh. Lsg. z. B. des mit …α-naphtylamin erhaltenen Kondensationsprod. unter Kühlung mit …as, so erhält man das *Auramin*, $C_{21}H_{23}N_3 = (CH_3)N.C_6H_4.C(NH)$ … NHC_2H_5, schwach gelbliche Prismen, Smp. 199 bis 200°, dessen …*ydrat*, $C_{21}H_{23}N_3HCl$, rote prismatische Kristalle bildet. Analog …henylnaphtylamin das *Auramin*, $C_{25}H_{23}N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.C$ … $C_{10}H_6NH.C_6H_5$, schwach gelbe Prismen, Smp. 186°, dessen …*ydrat*, $C_{25}H_{23}N_3.HCl$, carminrote Prismen bildet. Das *Auramin*, … $N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.C(NH).C_{10}H_6NH.C_7H_7$, erhält man in …ben Prismen, Smp. 164 bis 165°, das *Chlorhydrat*, $C_{26}H_{25}N_3.HCl$, … rote Prismen. Von den Diphenylnaphtylmethanderivaten sind …de Leukobasen beschrieben: *Leukobase*, $C_{27}H_{29}N_3 = [(CH_3)_2N$ … $]_2CH.C_{10}H_6NH_2$, aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und …htylamin in alkoh. Lsg. in Ggw. von HCl erhalten, glänzende …nen, Smp. 221 bis 222°. *Acetylverb.*, $C_{29}H_{31}ON_3$, kleine farblose …lle, Smp. 228 bis 229°. Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und …l-α-naphtylamin bzw. durch Red. des entsprechenden Farbstoffs … man die *Leukobase*, $C_{28}H_{31}N_3 = [(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_{10}H_6NHCH_3$, …nde farblose Blättchen, Smp. 201 bis 202°. Aus Äthyl-α-naphtyl- …ntsteht die *Leukobase*, $C_{29}H_{33}N_3$, farblose Prismen, Smp. 172 bis … Reduktion von Viktoriablau oder des Farbstoffs aus gemischtem … mit Dimethylanilin, sowie Kondensation von Hydrol mit Phenyl- …lamin führt zur *Leukobase*, $C_{33}H_{33}N_3$, farblose Kristalle, Smp. 167 …8°. Die *Leukobase*, $C_{34}H_{35}N_3$, kleine, weiße Prismen, Smp. 193 …4°, erhält man aus dem Hydrol und p-Tolyl-α-naphtylamin. Das … gibt mit o-Naphtylendiamin die *Leukobase*, $C_{27}H_{30}N_4$, kleine … Nadeln, Smp. 233 bis 234°; *Acetylverb.*, $C_{31}H_{34}O_2N_4$, kleine weiße …lchen, Smp. 258 bis 259°. Bei der Kondensation von $C_{27}H_{30}N_4$ …enanthrenchinon entsteht die *Verb.*, $C_{41}H_{34}N_4$, hellgelbe Nädelchen. …*htylphenylmethanderivate*: Dimethyl-p-aminobenzaldehyd gibt mit …l-α-naphtylamin die *Leukobase*, $C_{31}H_{31}N_3$, gelbliches amorphes … Mit Äthyl-α-naphtylamin entsteht die *Leukobase*, $C_{33}H_{35}N_3$, …e derbe Prismen, Smp. 220°, mit Phenyl-α-naphtylamin die *Leuko-* …$_{41}H_{35}N_3$, weißes amorphes Pulver, mit p-Tolyl-α-naphtylamin die …*ase*, $C_{43}H_{39}N_3$. Die Kondensation von 3-Nitro-4-dimethylamido- …dehyd mit Methyl-α-naphtylamin führt zur *Leukobase*, $C_{31}H_{30}O_2N_4$, …anges amorphes Pulver, mit Äthyl-α-naphtylamin gibt der Aldehyd …*ukobase*, $C_{23}H_{34}O_2N_4$, rote Prismen, Smp. 200°, mit Phenyl-α- …lamin liefert der Aldehyd die *Leukobase*, $C_{41}H_{34}O_2N_4$, orange- …es amorphes Pulver, mit p-Tolyl-α-naphtylamin resultiert die …*ase*, $C_{43}H_{38}O_2N_4$, orangefarbenes amorphes Pulver. Aus Ortho-

ameisensäureäthylester und Äthylnaphtylamin wurde $C_{37}H_{37}N_3$, farblose glänzende Nadeln, erhalten. Von der Diphenylnaphtylmethanreihe werden folgende a Michlers Keton durch Kondensation mit Methyl-α-n durch Oxydation der Leukobase erhält man den *Farbs* $= Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:C(C_{10}H_6NHCH_3).C_6H_4N(CH_3)_2$, Kristalle. Durch Oxydation der zugehörigen Leukoba sation von Michlers Keton mit Äthyl-α-naphtylamin Keton $C_{21}H_{22}ON_2$ und Dimethylanilin erhält man grü stalle des blauen *Farbstoffs*, $C_{29}H_{32}N_3Cl$. Die Farbbase Kriställchen, Smp. 183 bis 184°. Michlers Keton naphtylamin, sowie Oxydation der entsprechenden Leuk densation des entsprechenden Ketons mit Dimethyla *Farbstoff*, $C_{33}H_{32}N_3Cl$, kupferbronzeglänzende Blättchen $C_{34}H_{34}N_3Cl$, goldglänzende Kriställchen, wird aus Keton oder der Leukobase oder aus Michlers Keton naphtylamin gewonnen. Als Dinaphtylphenylmethand gemischtem Keton einerseits und $C_{10}H_7NHCH_3$, $C_{10}H_7NHC_6H_5$ und $C_{10}H_7NHC_7H_7$ andererseits bzw. der zugehörigen Leukobasen sich darstellen lassen, wer *Farbstoff*, $C_{32}H_{30}N_3Cl$, blaues Pulver; *Farbstoff*, $C_{33}H_{34}$ metallglänzende Nadeln; *Farbstoff*, $C_{41}H_{34}N_3Cl$, grünb zende Nadeln; *Farbstoff*, $C_{42}H_{38}N_3Cl$, dunkelblaue, Nadeln. Als ein Trinaphtylmethanderivat wird angefül $C_{37}H_{32}N_3Cl$, blaue, metallglänzende Nadeln.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Ve stellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen. [D. R.- — *Grüne Farbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe* durch Behandeln der oxydierten Kondensationsprodd. diamidobenzhydrol und 2-Naphtol-3,6-disulfosäure b säure mit Arylsulfonsäureestern oder Schwefelsäuredi durch Oxydieren dieser vorher mit Alkali und Halog Kondensationsprodd.

M. Henze. Spongosterin, eine cholesterinartige S erites domuncula, und seine angebliche Beziehung zum Tieres [2]). — Um die von Kruckenberg aufgestellt prüfen, daß bei dem Kieselschwamm (Suberites domun durch die Umwandlung des Lipochroms entstehe, hat V beiden in Betracht kommenden Stoffe zu isolieren vers Zwecke wurden frische oder getrocknete Schwämme hiert. Läßt man eine solche Lsg. nicht ganz bis z dampfen und dann einige Zeit stehen, so scheiden sich das Licht hierbei eine Rolle spielt, reichlich Kristalle Cholesterin ab. Um nun dieses sogenannte Cholesterin Vf., da Lipochrom nach Kruckenberg durch KOH werden soll, die durch A. Ä.-Extraktion gewonnene b nach dem Lösen in absolutem A. mit C_2H_5ONa behand aufgenommene Rückstand der verdunsteten alkoh. Lsg

[1]) Patentbl. 25, 209. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 4

, die das Cholesterin und Lipochrom niederreißende Kalkseife gewaschen, getrocknet und zur Entziehung des cholesterinartigen nd des Lipochroms mit Aceton ausgekocht. Destilliert man die enge des Acetons ab, so kristallisiert die cholesterinartige Verb., he Vf. den Namen *Spongosterin* vorschlägt, aus, die Mutterlauge das Lipochrom. Das *Spongosterin*, $C_{19}H_{32}O$, bildet weiße, fettig le Täfelchen (Smp. 119 bis 120°), durch H_2SO_4 (1 : 5) wird es erändert. Die Salkowskische Rk. tritt langsam ein, die mann-Burchardsche Rk. ist positiv, die Obermüllersche agte. Raucht man Spongosterin mit konz. HNO_3 ab und be- den Rückstand mit NH_3, so tritt Rotfärbung ein. Spongosterin sch aktiv. $[\alpha]_D^{25} = -19{,}59°$. *Spongosterylacetat*, glänzende n, Smp. 124,5°; *Spongosterylpropionat*, $C_{19}H_{31}O.C_2H_5CO$, perl- länzende Blättchen, Smp. 135 bis 136°; *Spongosterylbenzoat*,).C_6H_5CO, rechteckige Täfelchen, Smp. 128°. Mit Brom hat S_2 aus dem Spongosterin eine bei 130° schm. *Bromverb.* erhalten, Jntersuchung bisher noch nicht abgeschlossen ist. Aus den ltigen Mutterlaugen des Spongosterins gelingt es, wenn man dampfungsrückstände wiederholt mit kaltem Ä. behandelt, ein terinfreies *Lipochrom* als rotgelb gefärbte salbenartige Masse zu . Die Lsgg. des Lipochroms absorbieren den grünen und blauen Spektrums sehr stark. Eine Kristallisation des Lipochroms v. von Sonnenlicht trat nie ein, nur eine langsame Entfärbung nents läßt sich beobachten, die, wie entsprechende Versuche des ren, auf einen Oxydationsvorgang zurückzuführen ist. In einem e berichtet Vf., daß er aus der oben erwähnten Kalkseife eine ° schm. *Säure*, $C_{12}H_{24}O_2$, isolieren konnte. Dest. zerkleinerter Schwämme liefert zwar fast betäubend riechende Dämpfe, doch es Vf. nicht, irgend ein Prod. zu fassen. Suberites enthält t wirkende Oxydase *(Tyrosinase)*, wie inzwischen von Cotte ist. *Tr.*

Schulze und E. Winterstein. Über das Verhalten des rins gegen Licht[1]). — Vff. machen darauf aufmerksam, daß *rin* (Smp. 146,5°), wenn es lange Zeit dem direkten Sonnenlicht zt war, nicht bloß eine gelbe Färbung annimmt, sondern auch ch niedriger als vorher schmilzt. Daß diese Belichtung eine ng in den Eigenschaften des Cholesterins bedingt, zeigte auch halten von lange Zeit belichtetem Cholesterin gegen einige ien. Die Farbenrkk., die man mit Essigsäureanhydrid und einerseits und mit Vanillin und HCl andererseits an belichteten belichteten Cholesterinpräparaten erhält, sind nicht gleich. Beim allisieren von belichtetem Cholesterin gehen die Umwandlungs- in die Mutterlauge. Ein in CO_2-Atmosphäre aufbewahrtes, te belichtetes Cholesterinpräparat hatte weder Farbe noch Smp. sser Zeit verändert. *Tr.*

rl Neuberg und Dora Rauchwerger. Über eine neue Reaktion lesterin[2]). — Eine speziell für *Cholesterin* charakteristische Rk.

Zeitschr. physiol. Chem. **43**, 316—319. — [2]) Festschr. f. Ernst Sal- , S. 279—285; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1434—1435.

erhält man mit δ-Methylfurfurol (Rhamnose) und konz. H_2S(
mit absolutem A. erwärmten Cholesterinprobe setzt man ein s
kopfgroßes Stück Rhamnose und läßt nach dem Erkalten d
gleiche Vol. konz. H_2SO_4 unter die Fl. fließen, wodurch a
rührungsstelle sofort ein himbeerfarbener Ring entsteht. Beide
unter Kühlung gemischt, geben eine intensiv himbeerfarben
nach dem Verd. mit A. einen dunklen Absorptionsstreifen im
zwischen E und b zeigt. Zu starke Erwärmung beim Misch
eine bräunliche Farbe der Fl., es tritt dann ein zweiter Al
streifen bei D auf. Statt Rhamnose können auch δ-Methylfu
wie sie durch Dest. von Rhamnose mit verd. H_2SO_4 entstehen,
werden. Bei 0,002 g Cholesterin in 6 ccm A. sind die Himbeerf
der Absorptionsstreifen noch recht intensiv. *Phytosterin* gibt
höchstens Rosafärbung. Künstlich dargestellte *hydrierte C*
die durch Einw. von Na auf die Amylalkohollsg. erhalten w
von denen eines mit *Koprosterin*, $C_{27}H_{48}O$, vermutlich ide
zeigen die genannte Rk. nicht. Ggw. von Fetten, die häufig
des Cholesterins sind, beeinflussen die Rk. nicht. Verschied
aromatische Verbb. geben auch die Methylfurfurolprobe, so d
säuren, Campher, Fenchon, Borneol, Menthol, Abietinsäure,
hydrür, $C_{28}H_{30}$, Thujon. Letzteres gibt noch einen zweiten S
Rot. Vff. vermuten, daß Abietinsäure, $C_{18}H_{28}CO_2$, wahrschein
hydroretenmonocarbonsäure ist. Möglicherweise enthält a
sterin einen Retenkern.

A. Windaus. Über Cholesterin [1]. — Die früher [2]) v
schriebene Oxydation des Cholestandions, $C_{27}H_{42}O_2$, zur C
säure, $C_{27}H_{42}O_5$, entspricht vollständig der Bildung von Ca
aus Campher. Es scheint demnach ein Ring mit einer CON
vorhanden zu sein, der bei der Oxydation an der Ketong
gespalten wird. Um diese Auffassung zu stützen, hat Vf. das
dion mit Ammoniumpersulfat in essigsaurer Lsg. behandelt
resultierte eine Oxyketocarbonsäure, die bei der weiteren Oxy
CrO_3 in dieselbe Ketodicarbonsäure (Cholestandisäure) übe
man aus dem Keton direkt mit CrO_3 erhält. Dies ist ein
das Vorhandensein eines red. Ringes im Cholesterin. Oxydie
Cholestandion mit Persulfat in der besprochenen Weise, so ge
zu einer einbasischen *Oxyketonsäure*, $C_{27}H_{44}O_4$. Dieselbe erhä
Eisessig in reinweißen Prismen, die schon bei 185° schwach s
217° aber erst völlig schm. *Na-Salz*, $C_{27}H_{43}O_4Na$, große
Blätter. *Methylester*, $C_{28}H_{45}O_4$, feine Kristalldrusen (aus w
Smp. 105°. *Oxim des Methylesters*, $C_{28}H_{47}O_4N$, glänzende
Smp. 148°. Das Vorhandensein einer primären Alkoholgrup
die Oxydation der Säure zur *Cholestandisäure*, die durch ihren
ester (Smp. 113°), sowie dessen Oxim identifiziert wurde. E
cholestandion, $C_{27}H_{40}O_2Br_2$ (derbe weiße Prismen, Smp. etwa
Gasentw.), gewinnt man beim Bromieren von Cholestandion in
Bromierung von Cholestandisäure in Eisessiglsg. in Ggw. von

---

[1]) Ber. 37, 2027—2032. — [2]) Ber. 36, 3752; vgl. JB. f. 1903,

ner *Monobromcholestandisäure*, $C_{27}H_{41}O_5Br$, cholesterinttchen, die bei etwa 151° unter Zers. schm. *Tr.*

ıdaus und G. Stein. Über Cholesterin[1]). — Nach den *Cholesterin* kein Benzolderivat, sondern besteht aus einem n 5 red. Ringen, von denen einer eine Doppelbindung, ein sekundäre OH-Gruppe enthält. Vff. charakterisieren das als ein kompliziertes Terpen. Es gelingt, das Cholesterin acarbonsäure, $C_{27}H_{42}O_8$, zu verwandeln, wenn man in dem l, dem Cholestanonol, die OH-Gruppe mittels PCl_5 durch das gebildete Cholestanon, $C_{27}H_{43}OCl$, mit heißer HNO_3 zu icarbonsäure, $C_{27}H_{43}O_4Cl$, oxydiert, letztere mit wäss. KOH licarbonsäure, $C_{27}H_{44}O_5$, überführt und durch weitere Oxy-CrO_3 über eine Ketodicarbonsäure, $C_{27}H_{42}O_5$, unter Aufspalnges die Tetracarbonsäure, $C_{27}H_{42}O_8$, darstellt. *β-Chlor-* $C_{27}H_{43}OCl$, weiße, derbe Nadeln, Smp. 180 bis 181°; *Oxim*, l, feine Nadeln, Smp. 179 bis 181°; *Säure*, $C_{27}H_{43}O_4Cl$, elförmig angeordnete Nadeln, Smp. 243°; *Äthylester*, Nadeln, is 143°; *Anhydrid*, Smp. 187°; *Säure*, $C_{27}H_{44}O_5 + H_2O$, , Smp. 239 bis 240°; beim Kochen mit Acetylchlorid scheint *id*, $C_{27}H_{42}O_4$, zu entstehen. Dasselbe bildet schöne lange Smp. 212°. *Säure*, $C_{27}H_{42}O_5$, lange derbe Nadeln, Smp. *Oxim*, $C_{27}H_{43}O_5N$, kugelförmige Aggregate von feinen Nadeln, s 214°. Die *Tetracarbonsäure*, $C_{27}H_{42}O_8$, bildet sternförmig Nadeln, Smp. 174°, bei raschem Erhitzen. *Tr.*

ıdaus. Über Cholesterin[2]). — Einw. von Br auf die essigder Cholestanondisäure, $C_{27}H_{42}O_5$, führt zu einer *Bromisäure*, $C_{27}H_{41}O_5Br$, die vermutlich das Br zur CO-Gruppe lung enthält. Läßt man diese Bromcholestanondisäure in unter Zusatz von HCl (1,19) 10 Tage lang stehen, erhitzt g. und versetzt mit W. bis zur Trübung, so gelangt man *äure*, $C_{27}H_{40}O_5$, die lange Nadeln (aus A.) bildet, die bei ° nach vorherigem Sintern schm. Bei der Titration in der t sich die Säure als einbasisch, in der Hitze als zweibasisch. rn des Na-Salzes erhält man infolge der geringen Beständigyketodicarbonsäure die Lactonsäure. Behandelt man letztere starker KOH, so erhält man das Kaliumsalz einer anderen, yketodicarbonsäure, die nicht mehr zur Lactonbildung be-Zu derselben *Oxydicarbonsäure*, $C_{27}H_{42}O_6$, gelangt man einn man die Säure $C_{27}H_{41}O_5Br$ mit 10%iger KOH bei Wasserrhitzt. Die aus 80%iger Essigsäure umkristallisierte Säure 74 bis 175°, sie bildet ein aus 60%igem A. schön kristallig-Salz. *Tr.*

Diels und Emil Abderhalden. Zur Kenntnis des Chole- Vff. haben früher[4]) durch Einw. von alkalischer Br-Lsg. auf eine Säure, $C_{20}H_{32}O_3$, erhalten, für welche sie jetzt auf Grund suchungen die Formel $C_{27}H_{44}O_4$ aufstellen. Titrationsversuche prechen für ihre zweibasische Natur. *Säure* $C_{27}H_{44}O_4$. Die

37, 3699—3708. — [2]) Daselbst, S. 4753—4755. — [3]) Daselbst, 3. — [4]) Ber. 36, 3177; vgl. JB. f. 1903, S. 1310.

früher der Verb. $C_{20}H_{32}O_3$ zugeschriebenen Werte stehen d
die für das Silbersalz gefundenen Werte mit der neuen Form
klang. *Ag-Salz*, $C_{27}H_{42}O_4Ag_2$. Der früher beschriebene *Äthyle*
sich als eine Estersäure, $C_{29}H_{48}O_4$. Die Anwesenheit eine
bindung im Mol. der Säure ließ sich nicht einwandfrei bewe
neutralen Methylester, $C_{29}H_{48}O_4$, der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ erhält
Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz; prachtvolle, weiße Prismen
sintert bei 67°. *Saurer Methylester*, $C_{28}H_{46}O_4$, entsteht bei
methylalkoh. HCl auf die Säure. Dicke, sechsseitige Tafeln (a
Smp. 124°. Trägt man in auf 280 bis 300° erhitztes Cholest
CuO ein, so gelangt man zu dem bisher noch unbekannten K
Cholestenon, $C_{27}H_{44}O$. Dasselbe bildet aus Methylalkohol weiß
drusen vom Smp. 78°. Schüttelt man eine Chlf.-Lsg. des K
konz. H_2SO_4, so färbt sich letztere tief rot. Mit Essigsäu
und H_2SO_4 gibt das Keton eine Lsg., die erst gelb, dann r
und schließlich grünblau wird. Das Keton liefert infolge
gesättigten Natur mit Brom ein leicht zersetzliches Bromid. *C*
phenylhydrazon, $C_{33}H_{50}N_2$, gelbliche Nadeln, Smp. 152° unter
Färbung und Sintern. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{33}H_{49}O_2N_3$, or
verwachsene Prismen, Smp. unscharf bei 195°. *Semicarbazon*,
feine Nadeln, Smp. 234°. Mit Hydroxylamin erhält man je
Versuchsbedingungen *Cholestenonoxim*, $C_{27}H_{45}ON$, feine Nädel
150°, oder durch Anlagerung von Hydroxylamin an die dop
dung die *Verb.* $C_{27}H_{47}O_2N$. Letztere red. Fehlingsche Lsg
nicht ganz rein. *Cholesterylchlorid* (Smp. 96°) kann man aus
und $SOCl_2$ bereiten. Mit methyl- oder äthylalkoh. NH_3 liefert d
Cholesterilene vom Smp. 82 bzw. 256°.

J. Sack und B. Tollens. Über einige dem Cholest
stehende Stoffe aus Bresk von Borneo [1]). — Bresk ist ein in
dem Milchsafte von Alstonia costulata Miq. oder Dryera cost
durch Koagulation gewonnenes Prod., das einem geringen G
ähnlich sieht. Durch verschiedene Lösungsmittel gelingt es, d
verschiedene, dem Cholesterin nahestehende kristallisierte Sto
Alstonin, Isoalstonin) zu isolieren. Das *Alstol*, $C_{24}H_{38}O$, e
wenn der feingeschnittene Bresk mit A. von 70° Tr. bei Wasse
ausgezogen wird. Die Alkoholauszüge scheiden erst Isoalst
das Alstol ab, das von beigemengten esterartigen Stoffen dur
mit alkoh. KOH befreit wird. Farblose Nädelchen, Smp.
= + 56,4°. *Alstolbromid*, $C_{24}H_{38}OBr_2$, in Chlf.-Lsg. mit Br
Gelbliche Plättchen, Smp. 135 bis 138°. *Alstolbenzoat*, C_{31}H
steht, wenn man Alstol mit Benzoësäureanhydrid im Rohr a
200° erhitzt. Täfelchen, Smp. 254°. *Alstolacetat*, $C_{26}H_{40}O$
Plättchen, Smp. 200°. Mit konz. H_2SO_4 liefert Alstol eine Ge
die beim gelinden Erwärmen rot mit grüner Fluorescenz wi
in Essigsäureanhydrid gelöst, gibt beim Eintröpfeln dieser Ls
H_2SO_4 erst eine rote, dann eine blauviolette Färbung. Al
konz. HCl und $FeCl_3$ eingedunstet geben einen blauvioletten
Alstonin und Isoalstonin lösen sich auf, wenn man den beim E

1) Ber. 37, 4110—4114.

on 75° Tr. gebliebenen Rückstand mit A. von 95° Tr. auskocht. ält zunächst lange Nadeln (Smp. 191 bis 192°). Diese Substanz läufig als *Alstonin* bezeichnet. Zus. $C_{14}H_{22}O$, $[\alpha]_D = +49°$. Mutterlauge von vorigem Körper scheidet sich Gallerte ab. ot aus Chlf. Täfelchen vom Smp. 163°, das *Isoalstonin*, $C_{14}H_{22}O$, + 65,5°. Aus dem in A. unl. Rückstande des Bresk läßt sich e weiße, elastische, bei 125° schm. Masse von der Zus. $C_{21}H_{32}O$ *Tr.*

Sani. Über Ampelosterin und seine Derivate [1]). — Aus dem teröl hat Vf. ein *Phytosterin* isoliert, das neben dem Glycerid asäure sich in diesem Öle vorfindet. Neben diesem Phytosterin ier, wie beim Olivenöl, eine unverseifbare Substanz vor, von das Phytosterin durch die üblichen Lösungsmittel nur schwer läßt. Durch fraktionierte Kristallisation aus A. und Ä. erhält ießlich Kristalle vom Smp. 129 bis 130° der neuen *Verb.*, $C_{26}H_{43}OH$ *terin).* Dieselbe kristallisiert mit 1 H_2O, welches sie beim Erf 80 bis 85° im trockenen Luftstrome verliert. In Chlf. gibt . mit konz. H_2SO_4 eine Rotfärbung des Chlf. und Gelbfärbung O_4, allmählich färbt sich dann das Chlf. intensiv violett und die ot mit grüner Fluorescenz. $[\alpha]_D = -30° 45'$. Die neue Verb. mehrstündigen Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 140 bis e *Benzoylverb.* (farblose, glänzende Kristalle, Smp. 145°). Diese erb. ist eingehend kristallographisch untersucht. *Acetylverb.*, änzende Nadeln, Smp. 105 bis 106°. *Tr.*

Schulze. Einige Notizen über das Lupeol [2]). — Das von ik aus den Samenschalen von Lupinus luteus isolierte, dem in verwandte Lupeol konnte Vf. auch aus den gleichfalls lupeol- Samenschalen von Lupinus albus isolieren und mit Hilfe des (Smp. 262 bis 264°) charakterisieren. Für den Smp. des fand Vf. nach wiederholtem Umkristallisieren 211 bis 212° nik 205°), das reine *Benzoat* schm. bei 265 bis 266° (Likiernik s *Acetat* schm. bei 141 bis 142° (Likiernik 223°). Möglicher- dem Lupeol ein Homologes oder Isomeres beigemengt, wodurch Erhöhung des Smp. beim wiederholten Umkristallisieren er- eße. *Tr.*

Sack und B. Tollens. Über Lupeol aus der Rinde von a Griffithiana Planch [3]). — Die genannte Rinde, die von den enen von Malakka als Beimischung zum Pfeilgift verwendet hält außer Glucose einen kristallisierten, zur Cholesteringruppe en Stoff, der mit dem Lupeol von E. Schulze und Likiernik ist und vermutlich auch in einigen von Romburgh unter- Guttaperchasorten als Zimtsäureester vorkommt. Die unter- inde ähnelt der Chinarinde, und enthält 4,5 Proz. Asche und z. Kali. Durch Auskochen der Rinde mit A. erhält man das $C_{26}H_{42}O$, das durch Kochen mit alkoh. KOH von beigemengtem r esterartiger Substanz befreit wird. Aus verd. A. erhält man eol in feinen farblosen Nädelchen, Smp. 210°, $[\alpha]_D + 27,4°$.

---

ccad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 551—553. — [2]) Zeitschr. physiol. , 474—476. — [3]) Ber. 37, 4105—4109.

Durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid im Rohr erhält ma benzoat, $C_7H_5O_2.C_{26}H_{41}$, Prismen, Smp. 262°. *Lupeolbromid*, C durch Einw. von Brom in Chlf.-Lsg. gebildet, farblose Plättc 154°. *Lupeolacetat* (?), das von Likiernik als ein bei 223° s beschrieben wird, konnten Vff. nicht erhalten. Erhitzen v mit Phenylisocyanat führte nicht zu dem gewünschten Lup carbonat, sondern zu einer bei 226° schm. *Verb.*, $C_{26}H_{41}ON$ oder In der Mutterlauge von dem Lupeol läßt sich *Glucose* nachwe Schluß weisen Vff. noch darauf hin, daß der von Romburgh a Guttaperchasorten isolierte A. (Smp. 210°), dessen Benzoat bei 2 mit dem Lupeol aus den Lupinenschalen und aus Roucherian tisch ist.

T. Klobb. Arnisterin, ein Phytosterin von Arnica mon Vf. digeriert Arnikablumen zweimal je 15 Tage mit P. Ä. (3 engt die Auszüge durch Dampfdest. auf ein kleines Vol. ein, den P. Ä. im Vakuum bei Wasserbadwärme, rührt den Rüc einen großen Überschuß von heißem Aceton und überläßt der Kristallisation. Der nach einigen Tagen gebildete volum Kohlenwasserstoffen bestehende Niederschlag wird abgesaug Filtrat durch Dest. vom Aceton befreit. Hierbei hinterbleibt Öl, das gelben Farbstoff gelöst enthält; dieses verseift man KOH, verdampft den A., löst die Seife in W., neutralisiert schüssige KOH mit CO_2, und schüttelt die Fl. wiederholt n Die Auszüge befreit man vom Öl und überläßt den dicken und Rückstand bei 0° der Kristallisation. In dem Maße, wie aus stande der Ä. verdunstet, setzt man A. zu, saugt dann die K und reinigt sie aus sd. A. Da das so gewonnene *Arnisterin* in durch Kohlenwasserstoffe verunreinigt ist, so muß es von solc Kristallisation aus Aceton noch getrennt werden. Die Koh stoffe scheiden sich zunächst ab, während das Arnisterin in I Die dicke Fl., aus der man die ersten Kristalle vom rohen erhält, gibt nach Alkoholzusatz in der Kälte eine dicke, gefärb scheinende Substanz, die in den üblichen Lösungsmitteln deren verd. Lsgg. goldgelb gefärbt sind (sog. *Arnicin*). Das $C_{28}H_{46}O_2 + C_2H_6O$, erhält man aus A. oder Bzl. + A. in a rhomboëdrischen Kristallen, die bei 115 bis 120° den A. verli bei 249 bis 250° schm. und bei höherer Temperatur sublimie + 62° 8′. Mit Benzoylchlorid entsteht ein nicht kristallisierte derivat.

Amand Valeur. Benzpinakon und β-Benzpinakolin [2]). Dilthey und Last [3]) soll bei Einw. von C_6H_5MgBr auf Ä β-Benzpinakolin entstehen. Nach Vf. entsteht aber nicht d dern *Benzpinakon*, $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$. Vf. hat di der genannten Autoren kontrolliert und gelangte hierbei zu $C_{26}H_{22}O_2$, während Benzpinakolin die Zus. $C_{26}H_{20}O_2$ besitzt. der Verb. $C_{26}H_{22}O_2$ schwankt nach der Art des Erhitzens. sondere Vorsichtsmaßregeln schm. sie bei 181°, bringt man da

---

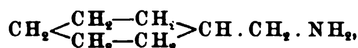
[1]) Compt. rend. **138**, 763—765. — [2]) Daselbst **139**, 480—481 chim. [3] **31**, 1217—1219. — [3]) Ber. **37**, 2629.

rchen in ein auf 180° vorgewärmtes Bad, so schm. sie bei 186
5 bis 6 Min. auf 170° erhitzt, zerfällt sie in Benzhydrol und
enon und schm. dann bei 170°, wieder erstarrt, schm. sie von
wischen 150 und 157°. Hierdurch erklären sich die verschie-
hmelzpunktsangaben. Aus sd. Aceton liefert β-Benzpinakolin
deln, die kein Aceton zurückhalten, während Benzpinakon mit
Aceton kristallisiert und dieses erst bei 100° abgibt. Die oben
n Autoren geben ferner an, daß sie *Tetraphenylbutandiol*,
$(OH).CH_2.CH_2.C(OH).(C_6H_5)_2$, durch Umkristallisieren aus
re gereinigt haben. Nach früheren Beobachtungen des Vfs.
Verb. jedoch entwässert und liefert ein bei 182° schm. Oxyd.
essen fanden die genannten Autoren den Smp. 202° anstatt 208°. *Tr.*

cy Faraday Frankland und Douglas Frank Twiss. Die
rd-Reaktion in Anwendung auf Ester von Oxysäuren[1]. — Vff.
uf C_6H_5MgBr Weinsäuremethylester einwirken und gelangten
zu *Tetraphenylerythrit*, $C_{28}H_{26}O_4 = (C_6H_5)_2.C(OH).CH(OH)$
$).C(OH)(C_6H_5)_2$, das vermutlich eine α,α,δ,δ-Verb. darstellt.
: farblose kleine Nadeln, die in W. unl. sind und bei 148° schm.
.82,8° in alkoh. Lsg. Die Verb. ist isomer mit Benzoinpinakon,
der elektrolytischen Red. von Benzil oder Benzoin entsteht. *Tr.*

Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff.

Demjanow. Über das Nitril der Hexamethylencarbonsäure,
n $C_6H_{11}CH_2NH_2$ und seine Überführung in Suberylalkohol[2].
er Abhandlung „Über die Prodd. der Einw. von HNO_2 auf
thylenmethylamin"[3] wurde nachgewiesen, daß bei dieser Rk.
amethylen- in einen Pentamethylenring übergeht, was mit der
gstheorie Baeyers im Einklang steht. Es war daher inter-
estzustellen, ob sich auch der sechsgliedrige Ring bei derselben
inen siebengliedrigen verwandelt. Das ist auch der Fall, wenn
nach der Spannungstheorie nicht zu erwarten ist. Es wurde
Hexamethylencarbonsäure ausgegangen, die mit Hilfe von
das Chlorid, darauf durch NH_3 in das Amid verwandelt wurde.
ei 110 bis 120° getrocknet, wurde durch P_2O_5 in das *Hexa-
carbonsäurenitril*, $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-CH-CN \end{matrix}$, Smp. 6 bis 7°, Sdp.$_{728}$
187,5°, Sdp.$_{755}$ 189,5 bis 190°, verwandelt. Durch Reduktion
von Na und A. wurde das *Amin* erhalten,

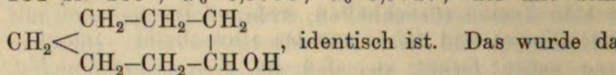


$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH.CH_2.NH_2,$$

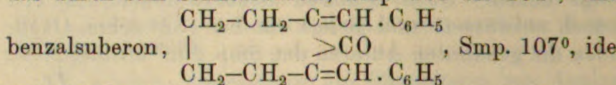
.63°, bei — 15° noch nicht erstarrend, d_0^0 0,8896, d_0^{20} 0,8738.
Cl-Salz, $C_6H_{11}CH_2NH_2.HCl$, ll. in heißem W., l. in A., unl.
chm. gegen 254° zu einer schwarzen Fl. Das *$PtCl_4$-Doppel-*

[1] Chem. Soc. J. **85**, 1666—1667. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. **36**,
— [3] Daselbst **35**, 26; JB. f. 1903, S. 1179.

salz, $(C_6H_{11}CH_2NH_3Cl)_2PtCl_4$, schwärzt sich gegen
240°, ll. in heißem W. und A. Das *$AuCl_3$-Salz*, $C_6H_{11}C$
ll. in heißem W. und in A. Das *Pikrat*, Smp. 184 bis
in W. Durch Einw. von HNO_2 entsteht aus dem Ami
184 bis 185°, d_0^{15} 0,9578, d_0^0 0,9717, der mit dem

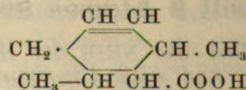


, identisch ist. Das wurde da
daß der A. durch Oxydation mit CrO_3 in Suberon übe
das durch sein Semicarbazon, Smp. 163 bis 164°, und



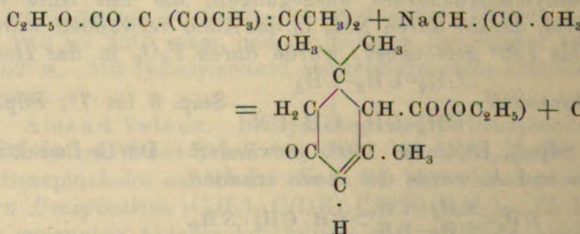
benzalsuberon, , Smp. 107°, ide
Bei der Oxydation des Alkohols mit HNO_3, D. 1,4, wu
erhalten. Es soll jetzt versucht werden, ob sich der sieb
analog in den achtgliedrigen verwandeln läßt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning
Verfahren zur Herstellung von Cyklohexencarbonsäu
Estern. [D. R.-P. Nr. 148 206][1]). — Man erhält die
des Patentes Nr. 148 207 [2]) als Nebenprodd. gewonne
carbonsäuren sowie deren Ester leichter und vollstän
handeln der Oxycyklohexancarbonsäuren oder deren Der
Agenzien, wie P_2O_5, Phosphorchlorid, $KHSO_4$ und ande
Dimethylcyklohexenoncarbonsäureester die *Dimethylc*
säure:



Die Cyklohexencarbonsäuren sowie deren Derivate solle
oder Vorprodd. zur Darst. derselben Verwendung finde

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünin
Verfahren zur Darstellung von Trimethylcyklohexenonc
[D. R.-P. Nr. 148 080][3]). — Natriumacetessigester kon
Isopropylidenacetessigester zu *Trimethylcyklohexenon*
Derselbe soll zur Darst. ven Riechstoffen Verwendung f



A. Verley, Neuilli sur Seine. Verfahren zur
Cyklocitrylidenessigsäure und deren Derivate. [D. R.-P.
Es gelingt, die Citrylidenessigsäure, ihre Ester und i

---

[1]) Patentbl. 25, 355. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst,
selbst, S. 1270.

Phosphorsäure, die etwa 6 bis 8 Proz. H_2SO_4 von 60° Bé ent-
Cyklocitrylidenessigsäure bzw. Derivate derselben überzuführen.
Sd.

ns Meyer. Über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure.
eilung[1]). — Vf. hat verschiedene Säuren auf ihre Esterifizier-
mittels H_2SO_4 untersucht. Die Säuren wurden in der vier-
Ienge konz. H_2SO_4 gelöst, Methylalkohol zugegeben, kurze Zeit
Wasserbade erwärmt, die Masse auf die berechnete Menge
oda oder auf Eis gegossen und die gebildeten Ester in der be-
Weise gereinigt. Auf diese Weise wurden dargestellt: der
lsäure-Methylester, der *p-Aminomesitylensäure-Methylester* (Smp.
der *o-Aminomesitylensäure-Methylester* (Smp. 39°). Während
reanhydrid auf diese Weise nur geringe Ausbeute an Ester gab,
sophtalsäure gute Resultate, und *Terephtalsäure* wurde gar nicht
ert. Während die *Hemimellithsäure* unter den gewöhnlichen
bedingungen einen Diester liefert, erhält man mittels konz.
n der Hauptsache den neutralen Ester. Die mittels A. und
äuren nicht esterifizierbare *Mellithsäure* liefert beim Behandeln
z. H_2SO_4 und Methyl-A. bei 120 bis 125° den *Hexamethyl-*
ige Nadeln, Smp. 182 bis 184°. Daneben entsteht noch der
iure-Pentamethylester, lange, seideglänzende Nadeln, Smp. 141
. Derselbe bleibt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 und Methyl-
uf 100° unverändert; erhitzt man das Gemisch aber auf 120
, so geht er teilweise in den Hexamethylester über. *Wt.*

M. Clover. Die Addition von Jod und Kaliumjodid an orga-
die Carbonylgruppe enthaltende Verbindungen[2]). — Vf. stellte
sprodd. von J_2 und JK mit *Benzophenon*, *Benzoësäureanhydrid*,
reanhydrid, *Phenylessigsäureanhydrid* und *Bernsteinsäureanhy-*
. Die so erhaltenen Verbb. zeigten aber keine gleichmäßige,
sehr veränderliche und in den meisten Fällen komplexe Zus.
sprod. mit Benzophenon, $(C_{13}H_{10}O)_9 . (KJ)_2 . J_7 . CHCl_3$ oder
$)_9 . (KJ)_2 . J_7 . (C_2H_5)_2O$, durch Zusammenschmelzen von Benzo-
mit J und KJ, hexagonale Prismen mit goldglänzenden Seiten-
ikelblauen Basalflächen, kristallisiert mit Kristallchloroform,
stalläther, ll. in Essigsäure, Essigäther, ziemlich l. in A., Ä.,
iwerl. in Bzl., CS_2 und Ligroin, Smp. ungefähr 100°. *Additions-*
t Benzoësäureanhydrid, $(C_{14}H_{10}O_3)_{12}(KJ)_4 . J_{11}$, ähnelt im Aus-
id den Löslichkeitsverhältnissen der Benzophenonverb. *Addi-*
l. mit Phtalsäureanhydrid, $(C_8H_{14}O_3)_2 . KJ . J_4$, glänzende, grüne,
iische Masse. *Additionsprod. mit Phenylessigsäureanhydrid,*
$O_3)_5 . (KJ)_3 . J_{15}$, sll. in A. und Ä., ziemlich l. in Chlf., unl. in
rs. sich schnell beim Stehen an der Luft. *Additionsprod. mit*
nsäureanhydrid, $(C_4H_4O_3)_4 . KJ . J_2$, golden gefärbte, kristalli-
Masse, zers. sich sehr schnell. Andere kristallinische Anhydride
one bilden ähnliche Additionsprodd., welche sich alle durch
etallglanz auszeichnen. Das Vermögen, derartige Verbb. zu
scheint von der den Anhydriden und Ketonen gemeinsamen
ppe abhängig zu sein. *Wt.*

Vien. Akad. Ber. 113, IIb, 925—938. — [2]) Amer. Chem. J. 31, 256—268.

A. Bühner. Zur Alkylierung der Säureamide[1]). –
methylsulfat bei nicht zu hoher Temperatur auf ein Säurea
findet glatte Addition des Dimethylsulfats statt, und man
methylschwefelsaure Salz eines Imidoäthers, so aus *Benza*
methylsulfat den *methylschwefelsauren Benzimidomethyläth*
Säureamide verhalten sich analog, doch wurden die Ad
nicht immer im festen Zustande erhalten. *Methylschwefels*
imidomethyläther, $C_9H_{13}NSO_5$, schöne, sehr hygroskopisch
Smp. 108 bis 111°. *Benzimidomethyläther*, C_8H_9NO,
bis 97°. *Pikrat*, Smp. 162°. Der bei der Einw. von Di
auf Methylbenzamid entstehende methylschwefelsaure Meth
methyläther wie auch der freie Methylbenzimidomethyläther
im reinen Zustande erhalten. *Methylschwefelsaurer Aceta*
äther, $C_{10}H_{15}NSO_5$, aus Acetanilid und Dimethylsulfat, ist
lich hygroskopisch, Smp. 80 bis 82°. *Acetanilidomethyläthe*
Sdp.$_{12}$ 80 bis 81°. Während Dimethylbenzamid und Met
mit Dimethylsulfat nur ölige Prodd. gaben, wurde aus A
Dimethylsulfat eine kristallisierte Verb. erhalten, die sich
ihrer großen Zersetzlichkeit auch nicht isolieren ließ.

E. Knoevenagel und Hans Lebach. Über acidy
methansulfosaure Salze und ihr Verhalten gegen Cyankaliu
fanden, daß die Carbonsäureamide und Sulfosäureamide der
Reihe sich mit Formaldehydbisulfit zu den Körpern RCON
und $RSO_2NHCH_2SO_3Na$ umsetzen, von denen aber nur
mit KCN unter Bildung der entsprechenden Nitrile, RSO_2
reagieren. *Benzamidomethansulfosaures Na*, C_6H_5CONH
aus Benzamid und Formaldehydbisulfitlsg. im geschlossene
195 bis 205°, sll. in W., schwerl. in absolutem A., unl. in
ohne zu schm., oberhalb 220°, gibt beim Behandeln mi
paraffin[3]). *Anisamidomethansulfosaures Na*, $H_3CO–C_6$
$–CH_2–SO_3Na$, aus Anisamid mit Formaldehydbisulfit, schö
1 Mol. Kristallwasser enthaltende Nadeln, wird durch PCl_5
dianisamid, $(H_3CO–C_6H_4–CO–NH)_2CH_2$, Smp. 206 bis 2
geführt. *Benzolsulfamidomethanschwefligsaures Na*, C_6
$–CH_2–SO_3Na$, aus Benzolsulfamid mit Formaldehydbis
schlossenen Rohre bei 195 bis 200°, amorphe, weiße Mass
l. in sd. A., unl. in Ä., gibt beim Behandeln mit KClN *Ben*
acetonitril, $C_6H_5–SO_2–NH–CH_2–CN$, lange, farblose, glänz
sll. in A. und Ä., ll. in sd. W., Smp. 76 bis 77°. *Benzolsu*
nitrilkalium, $C_6H_5–SO_2–NK–CH_2–CN$, farblose Nadeln,
in sd. A., unl. in Ä. *Benzolsulfamidoessigsäure*, $C_6H_5–S$
$–COOH$, durch Verseifen des Nitrils mit konz. HCl, farb
Smp. 165 bis 166°. *m-Benzoldisulfamidomethanschwefligsau*
$(SO_2NHCH_2SO_3Na)_2$, aus m-Benzoldisulfamid mit Formal
bei 185 bis 195°, kleine Nadeln, gibt mit KCN *m-Benzol*
acetonitril, $C_6H_4(SO_2NHCH_2CN)_2$, prachtvolle, diamantgl
deln, ll. in sd. W., sehr schwer l. in kaltem W., Smp. 1

[1]) Ann. Chem. 333, 289—295. — [2]) Ber. 37, 4094—4104.
Schwarz, Ann. Chem. 75, 201.

ldisulfamidoessigsäure, $C_6H_4(SO_2NHCH_2COOH)_2$, rosetten- Kristallaggregate von radialstrahliger Struktur, ll. in W., in Ä., Smp. 181° unter Zers. *NH_4-Salz*, weißes, mikrokristal- Pulver, Smp. 224 bis 225°. *Na-Salz*, keine deutlichen Kri- *K-Salz*, Nädelchen. *Ba-Salz*, ll. in sd. W., schwerl. in kaltem *Salz*, seideglänzende, kugelige Kristallaggregate. *Mg-Salz*, sll. *Pb-Salz*, mikrokristallinisches Pulver, fast unl. in kaltem W. schöne, rhomboëdrische Tafeln, ll. in sd. W. *Cu-Salz*, hell- nscheinend monokline Prismen mit pyramidalen Endflächen. *ter*, $C_6H_4(SO_2NHCH_2COOC_2H_5)_2$, lange, glänzende Nadeln,)°. *Methylen-m-benzoldisulfamid*, $C_7H_8N_2S_2O_4$, aus m-Benzol- d mit Formaldehyd unter Zusatz weniger Tropfen Diäthylamin, Körper, zers. sich oberhalb 180°. *K-Salz*, Nadeln. *Wt.*

. Braun. Darstellung trialkylierter Amidine [1]). — Vf. stellte rte Amidine dar durch Umwandlung dialkylierter Säureamide ol- oder Naphtalinreihe mit PCl_5 in die Amidchloride und Be- derselben mit primären Aminen. *Dimethylphenylbenzamidin*, $(C_6H_5)N(CH_3)_2$, aus Dimethylbenzamid mit PCl_5 und Anilin, e Prismen, Smp. 72°. *Pikrat*, Smp. 26°. *Methylphenylbenzyl- in*, $C_6H_5C(NC_7H_7)N(CH_3)C_6H_5$, aus Methylphenylbenzamid , und Benzylamin, Smp. 90°. *Dimethylanthranilsäuremethyl- amidin*, $C_6H_5C(NC_6H_4COOCH_3)N(CH_3)_2$, aus Dimethylbenz- t PCl_5 und Anthranilsäure-Methylester, glänzende Kristalle, 9°. *Pikrat*, $C_{17}H_{18}N_2O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, gut ausgebildete Smp. 111 bis 112°. *Pt-Doppelsalz*, orangegelber Niederschlag. *henylbenzamidin*, $C_6H_5C(NC_6H_5)N(C_2H_5)_2$, aus Diäthylbenz- t PCl_5 und Anilin, gelbes Öl, Sdp.$_{10}$ 188 bis 189°. *Pikrat*, $_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, Smp. 110 bis 114°. *Pt-Doppelsalz*, $_2 . HCl)_2PtCl_4$, glänzende, rote Nadeln, Smp. 206°. *Triphenyl- in*, $C_6H_5C(NC_6H_5)N(C_6H_5)_2$, aus Diphenylbenzamid mit PCl_5 in, außerordentlich feines, gelb gefärbtes Pulver, Smp. 170°. *-o-anisylbenzamidin*, $C_6H_5C(NC_6H_4OCH_3)N(C_6H_5)_2$, aus benzamid mit PCl_5 und o-Anisidin, zähe Masse. *Pikrat*, $_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, Smp. 202 bis 203°. *Piperidylphenylbenz-* $C_6H_5C(NC_6H_5)NC_5H_{10}$, aus Benzoylpiperidin mit PCl_5 und ähes, nicht kristallisierendes Öl. *Pikrat*, $C_{18}H_{20}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3$. 174 bis 175°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{18}H_{20}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, rote Smp. 203°. *Dimethyl-p-phenetyl-α-naphtamidin*, $C_{10}H_7C(NC_6H_4$ $N(CH_3)_2$, aus dem Dimethylamid der α-Naphtoësäure (farbloses , 207 bis 208°) mit PCl_5 und p-Phenetidin, fast weiße Kristall- mp. 150°. *Pt-Doppelsalz*, biegsame, gelbrote, verfilzte Nadeln,)°. *Wt.*

Becker und Julius Meyer. Über die Einwirkung von serstoff auf Nitrile [2]). — Vff. erhielten bei der Einw. von Selen- off auf Benzonitril das schon von v. Dechend [3]) früher dar- Selenbenzamid und beim Behandeln von p-Tolunitril mit Selen- off das p-Toluylsäureselenamid. o- und m-Tolunitril reagierten t Selenwasserstoff, und es gelang auch nicht, denselben in

er. **37**, 2678—2685. — [2]) Ber. **36**, 2550—2555. — [3]) Ber. **7**, 1273.

Verbb. der aliphatischen Reihe einzuführen. *Selenbenzamid*, C goldglänzende Nadeln, Smp. 115°. *Dibenzenylazoselenim*, (–Se–N=)CC_6H_5, durch Einw. von Jod auf Selenbenzamid in lange, weiße, seideglänzende Nadeln, l. in A., unl. in W. *Pt-Doppelsalz*, $[C_{14}H_{10}N_2Se.HCl]_2PtCl_4$, goldgelbe Kristalle *säureselenamid*, $CH_3C_6H_4CSeNH_2$, schöne, goldglänzende A., Smp. 161° unter Zers. *p-Dimethyldibenzenylazoselenim*, [=N–, –Se–N=]$CC_6H_4CH_3$, durch Einw. von Jod auf p-selenamid in alkoh. Lsg., schöne, rein weiße Nadeln aus A. *Pt-Doppelsalz*, $[C_{16}H_{15}N_2SeCl]_2.PtCl_4$.

E. Knoevenagel. Über alkylierte Aminoacetonitril Vf. fand, lassen sich die alkylierten Aminoacetonitrile na chung: (R–, R_1–)=N–CH(R_{11})–SO_3Na + NaCN = Na_2 R_1–)=N–CH(R_{11})–CN leicht durch Umsetzung der Alkylder methanschwefligsaurer Salze mit Cyanmetallen in wäss. L Die als Ausgangsmaterial hierfür dienenden mono-N-alkyli methanschwefligsauren Salze erhält man am besten durch von Aldehydbisulfiten mit Aminen, und die di-N-alkylie methanschwefligsauren Salze durch Umsetzung von Alde mit sekundären Aminen. *Anilidophenylacetonitril*, C_6H_5N CN, aus Mandelsäurenitril und Anilin mit KCN, Smp. 85°. *phenylacetonitril*, $CH_3C_6H_4NHCH(C_6H_5)CN$, aus Mandelsä p-Toluidin mit KCN, große, fast farblose, sechsseitige, Kristalle aus A., sll. in sd. A., unl. in W. und kaltem A., *α-Naphtylaminophenylacetonitril*, $C_{10}H_7NHCH(C_6H_5)CN$, la gefärbte, atlasglänzende Nadeln aus A., Smp. 106°. *Benzalani saures Anilin*, $C_{19}H_{20}N_2SO_3$, aus Benzalanilin mit wäss. SO_2 filzte Nadeln aus A., Smp. 124 bis 125°. *N-Alkylamin* R–NH–CH_2CN: *Phenylaminoacetonitril*, aus methylenani saurem Na und KCN, Smp. 48°. *p-Tolylaminoacetonitri* *m-Xylylaminoacetonitril*, Smp. 50 bis 52°. *α-Naphtylami* Smp. 44 bis 45°. *β-Naphtylaminoacetonitril*, Smp. 82 bis 8 *oxyphenylaminoacetonitril*, aus anthranilsaurem Na, Smp. 1 unter Zers. *o-Chlorphenylaminoacetonitril* aus o-Chloranilin bis 175°, gibt beim Verseifen eine bei 166 bis 167° schmel $C_8H_8NClO_2$. *N-Dialkylaminoacetonitrile*: *Piperidoacetonitr* aus piperidomethanschwefligsaurem Na mit KCN, Sdp.$_{unter\ 16}$ Smp. 18 bis 19°. *Methylphenylaminoacetonitril*, $C_9H_{10}N_2$ 148 bis 149°, Smp. 13°. *Äthylphenylaminoacetonitril*, Sd bis 151°, Smp. 21°. *Phenylbenzylaminoacetonitril*, zäh *N-Alkylaminoalkylacetonitrile*: *Benzalanilinhydrosulfosaure* NHCH(C_6H_5)SO_3Na, aus Benzalanilin mit $NaHSO_3$-Ls *phenylacetonitril*, $C_{14}H_{12}N_2$, aus benzalanilinhydrosulfosau KCN, Nadeln, Smp. 85°. *Anilido-o-oxyphenylacetonitril*, aus salicylidenanilinhydrosulfosaurem Na mit KCN, gelbe N 113 bis 114°. *Anilido-p-isopropylphenylacetonitril*, $C_{17}H_{18}N_2$, aldehyd und Anilin mit $NaHSO_3$-Lsg. und KCN, glasglänze aus A., Smp. 86°. *Anilido-p-methoxyphenylacetonitril*, aus

[1]) Ber. 37, 4073—4087.

…ilin mit $NaHSO_3$-Lsg. und KCN, weiße, an der Luft sich gelb …e Nadeln, Smp. 104 bis 105°. *N-Dialkylaminoalkylacetonitrile:* *…phenylaminophenylacetonitril*, $C_{15}H_{14}N_2$, aus Benzaldehyd und …nilin mit $NaHSO_3$-Lsg. und KCN, sll. in sd. A., ll. in Bzl. und … Smp. 63 bis 64°. *α-Piperidinopropionitril*, $C_8H_{14}N_2$, aus Acet- … und Piperidin mit $NaHSO_3$-Lsg. und KCN, Sdp.$_{12,5}$ 93 bis 94°. *…idinophenylacetonitril*, $C_{13}N_{16}N_2$, aus Benzaldehyd und Piperidin …HSO_3-Lsg. und KCN, Smp. 62 bis 63°. *α-Piperidino-o-oxy-* *…cetonitril*, $C_{13}H_{16}N_2O$, aus Salicylaldehyd und Piperidin mit …$_3$-Lsg. und KCN, Smp. 89 bis 90°. *α-Piperidino-p-methoxy-* *…cetonitril*, $C_{14}H_{18}N_2O$, aus Anisaldehyd und Piperidin mit …$_3$-Lsg. und KCN, Smp. 75 bis 76°. *α-Piperidinostyrylacetonitril* *(…eridinocinnamylcyanid)*, $C_{15}H_{18}N_2$, aus Zimtaldehyd und Pi- … mit $NaHSO_3$-Lsg. und KCN, Smp. 98 bis 99°. *Wt.*

…rl Lublin. Dinitrile und Amylnitrit [1]). — Vf. erhielt bei der …on Amylnitrit (3 Moll.) auf *Benzoacetodinitril* (2 Moll.) in äth. … schon von E. v. Meyer [2]) aus Benzoacetodinitril und HNO_2 …enen Verbb. $C_6H_5-C(=N-NO)-C(CN)=NONH_4$, Smp. 152 bis …unter Zers., und $C_6H_5-CO-C(=N-OH)-CN$, Smp. 120 bis 121°. … welche eine weiße Kristallmasse darstellt, l. in W., unl. in Ä., …ich als ein Ammoniumsalz. *p-Toluacetodinitril* und Amylnitrit …nalog die *Verbb.* $CH_3-C_6H_4-C(=N-NO)-C(CN)-NONH_4$, Smp. …nd $CH_3-C_6H_4-CO-C(=NOH)-CN$, Smp. 130,5 bis 131°. Aus *…itril* und Amylnitrit entstand nur die *Verb.* $CH_3-C(=N-NO)-C$ …ONH_4, Smp. 122°. Die Verb. $CH_3-CO-C(=NOH)-CN$ konnte …ht isoliert werden. Versuche mit *p-Tolupropiodinitril*, CH_3 …$C(=NH)-CH(-CH_3, -CN)$, bestätigten die Annahme, daß die … von der Formel $R-C(=NH)-CH(-R, -CN)$ keine Ammonium- …s oben beschriebenen Typus bilden können. *Wt.*

…hn Joseph Sudborough und William Roberts. Diortho- …ierte Benzoësäuren. Teil V. Bildung von Salzen aus diortho- …ierten Benzoësäuren mit organischen Basen [3]). — Im Anschluß … früheren Untersuchungen von Sudborough und Lloyd [4]) … Vff. Salze aus Dimethyl-ψ-cumidin, Dimethylmesidin, Brom- …in, Bromdimethyl-m-xylidin, Diäthyl-α- und -β-naphtylamin, …min und ψ-Cumidin mit s-Trinitrobenzoësäure, 2,4,6-Tribrom- …benzoësäure, 2,4,6-Trimethylbenzoësäure, o-, m- und p-Toluyl- …-, m- und p-Nitrobenzoësäure und o-, m- und p-Brombenzoë- …r. *2,4,6-Trinitrobenzoësaures Dimethyl-ψ-cumidin*, $C_{18}H_{20}N_4O_8$, …adeln, l. in A., Chlf. und sd. W., unl. in CS_2 und P.Ä., besitzt …bestimmten Smp. *2,4,6-Trinitrobenzoësaures Dimethylmesidin*, …$_4O_8$, kleine Nadeln, zers. sich bei 116 bis 117°. *s-Trinitro-* *…ures Brom-m-xylidin*, $C_{15}H_{13}N_4BrO_8$, gelbe, prismatische Kri- … in sd. A., zers. sich bei 150°. *s-Trinitrobenzoësaures Brom-* *…-m-xylidin*, $C_{17}H_{17}N_4BrO_8$, zers. sich bei 108°. *s-Trinitrobenzoë-* *…Diäthyl-α-naphtylamin*, $C_{21}H_{20}N_4O_8$, hellrote Kristalle, Smp. 95°.

…Ber. 37, 3467—3469. — [2]) J. pr. Chem. [2] 52, 109; JB. f. 1895, … — [3]) Chem. Soc. J. 85, 234—243. — [4]) Daselbst 75, 580; JB. …S. 1741 ff.

s-Trinitrobenzoësaures Diäthyl-β-naphtylamin, l. in A., Chlf. sd. W., zers. sich bei 132°. *2,4,6-Tribrom-3-aminobenzo methylmesidin*, $C_{18}H_{21}N_2Br_3O_2$, kleine Nadeln, Smp. 163 *Saures Salz*, 2 (NH_2–C_6HBr_3–COOH) . $C_6H_2(CH_3)_3N$(C farblose Nadeln oder glänzende, gut ausgebildete Prismen, *2,4,6-Trimethylbenzoësaures Benzylamin*, $C_{17}H_{21}NO_2$, kleine, farblose Nadeln, Smp. 165°. *o-Toluylsaures Benzylamin*, $COONH_3CH_2C_6H_5$, kleine Prismen, ll. in W., Smp. 146 *o-toluylsaures ψ-Cumidin*, 2[$C_6H_4(CH_3)COOH$] . $C_6H_2(CH_3)_3$ schneeweiße, seideglänzende Nadeln aus W., Smp. 82,5°. *o-* *saures ψ-Cumidin*, $C_{16}H_{18}N_2O_4$, lange, seideglänzende, p Nadeln aus W., Smp. 133 bis 134°. *Saures nitrobenzoësaure ψ-cumidin*, 2[$(NO_2)C_6H_4COOH$] . $C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2$, klei Kristalle aus Bzl., Smp. 124,5°. *m-Nitrobenzoësaures ψ-Cum* farblose, federartige Nadeln, Smp. 129,5 bis 130°. *Saures Sa* $C_6H_4COOH]C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, schwach gelbliche Nadeln au 144°. *Saures Salz* (aus 1 Mol. Säure und 1 Mol. Base in kleine, farblose Prismen aus Bzl., oder farblose, flache Taf Smp. 119,5°. *p-Nitrobenzoësaures ψ-Cumidin*, $(NO_2)C_6H_4CO$ $(CH_3)_3$, kleine, federartige Kristalle aus W., Smp. 160°. *o-B* *saures ψ-Cumidin*, $C_6H_4BrCOONH_3C_6H_2(CH_3)_3$, feine Nad ll. in A., Bzl. und w. W., Smp. 106 bis 106,5°. *m-Bromb* *ψ-Cumidin*, lange, verfilzte Nadeln, ll. in A., Chlf., Bzl. Smp. 98,5°.

Frederick J. Alway. Die Darstellung aromatisch verbindungen [1]). — Vf. veröffentlichte folgendes Verfahren aromatischer Nitrosoverbb.: Zuerst bestimmt man die Flüch korrespondierenden Nitroverb. Ist dieselbe mit Wasserdam wird sie in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub und Essigsäure red., tionsprod. mit $FeCl_3$-Lsg. oxydiert und das Prod. mit W übergetrieben. Ist die Nitroverb. mit Wasserdampf nicht flü fährt man bis zur Oxydation mit $FeCl_3$ wie oben angegeb das Oxydationsprod. zur Entfernung des $FeCl_3$ gut mit W extrahiert den Rückstand mit sd. A. bzw. einem anderen passend mittel. Auf solche Weise wurden *p-* und *m-Nitrosobenzoë* gestellt. *p-Nitrosobenzoësäure*, $C_7H_5NO_3$, durch Reduktion v benzoësäure in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub und Eisessig, Ein Reduktionsprod. in eine kalte 10%ige $FeCl_3$-Lsg., Erw Gemisches auf 45° und Auskochen des mit W. gewaschene A., gelbes Pulver, wird beim Trocknen in den gewöhnliche mitteln unl., ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, löst sich i gelblichgrüner Farbe, zers. sich oberhalb 250° ohne zu schm mit Anilin behandelt, *Benzol-p-azobenzoësäure*. *m-Nitrosob* weiße Masse, ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, gibt grüne sich, ohne zu schm., bei 230° und gibt beim Behandeln mit p-Toluol-m-azobenzoësäure. *o-Nitrosobenzoësäure* auf diese erhalten, gelang nicht.

[1]) Amer. Chem. J. 32, 385—392; Ber. 37, 333—335; vgl. 1903, S. 1327.

rederick J. Alway und Walter D. Bonner. Die Nitrosozimt- und ihre Ester[1]). — Vff. gelang nur die Darst. von *p*- und *osozimtsäure* und ihrer Ester. *o-Nitrosozimtsäure* konnte nicht n werden. *p-Nitrosozimtsäure*, $(NO)C_6H_4-CH=CH-COOH$, Reduktion von p-Nitrozimtsäure in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub und g, Oxydation des Prod. mit 10%iger $FeCl_3$-Lsg. und Extraktion W. ausgewaschenen Prod. mit sd. A., gelbes Pulver, löst sich h bereitetem Zustande mit gelblichgrüner Farbe in A. und Eis- vird aber beim Aufbewahren unl. in A., zers. sich, ohne zu schm., b 220°. *Äthylester*, Darst. aus dem p-Nitrozimtsäureester, gelbe , l. mit grünlichgelber Farbe in A., Bzl. und Essigsäure, schm. bis 73° zu einer grünen Fl. *Methylester*, citronengelbe Nadeln, bei 111 bis 112° (unkorr.) zu einer grünen Fl. Beide Ester n auch in einer grünen Form zu existieren. *m-Nitrosozimtsäure*, m-Nitrozimtsäure, kleine, weiße, sternförmig gruppierte, beim an feuchter Luft sich braun färbende Nadeln, gibt grüne Lsgg. rs. sich, ohne zu schm., bei 230°. *Äthylester*, aus dem m-Nitro- ıreester, hellgrüne, rhombische Tafeln, ll. in A., gibt grüne Lsgg., 5 bis 66° (unkorr.). *Wt.*

rederick J. Alway und Reuben M. Pinckney. Über ge- tickstoffverbindungen[2]). — Vff. fanden, daß unter gewissen Be- gen Nitrosoverbb. mit Amidoverbb. fast quantitativ Azoverbb. gemäß der Gleichung: $R-NO + H_2N-R' = R-N=N-R' + H_2O$. . verläuft am günstigsten, wenn man heiße essigsaure Lsgg. Komponenten zusammenbringt; werden die Versuchsbedingungen was verändert, treten leicht andere Rkk. auf. So bildet sich rhitzen von p-Nitrosobenzaldehyd mit p-Toluidin in essigsaurer *Azoxybenzaldehyd* in beträchtlicher Menge, während *p-Nitroso- ehyd* mit p-Nitranilin den erwarteten *m-Nitrobenzol-p-azobenz-* liefert. Bei der Reduktion des p-Nitrobenzoësäureesters mit ıb und Eisessig und darauf folgender Oxydation des Reduktions- nit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 entstand neben dem *p-Nitrosobenzoë- ter* noch *p-Azoxybenzoësäureester*. *m-Nitrobenzol-p-azobenzaldehyd*, N_3O_3, orangerote, körnige Masse, schwer l. in A. und Eisessig, 23° (unkorr.). *p-Nitrosobenzoësäure-Äthylester*, $(NO)C_6H_4COO$ gelbe Nadeln, bildet grüne Lsgg., Smp. 81° (unkorr.). *p-Azoxy- äure-Äthylester*, $(ON_2)(C_6H_4COOC_2H_5)_2$, orangefarbene Blättchen, 13° (unkorr.). *Wt.*

rederick J. Alway und Ross A. Gortner. Die Molekular- e der gelben Nitrosoverbindungen[3]). — Die Nitrosoverbb., in die NO-Gruppe an ein C-Atom gebunden ist, lassen sich nach rbe, welche sie in fester Form besitzen, in 3 Klassen einteilen, 1. in grüne oder blaue, 2. in farblose oder weiße und 3. in Während nun Piloty[4]), Bamberger[5]) und Brühl[6]) zeigten, blauen oder grünen Verbb. monomol., die weißen oder farblosen n dimol. Verbb. sind, zeigten Alway und Bonner[7]), daß die

Amer. Chem. J. 32, 392—398. — [2]) Daselbst, S. 398—400. — [3]) Da- . 400—403. — [4]) Ber. 35, 3090, 3093 u. 3101. — [5]) Ber. 33, 3877. — 31, 1465; JB. f. 1898, S. 829 f. — [7]) Amer. Chem. J. 30, 111; JB. f. 1418.

einzige damals bekannte gelbe Verb., der p-Nitrosob frierender Essigsäure, sowie auch in frierendem und sd. Gew. zeigt. Vff. bestimmten nun die Mol.-Geww. der sei gestellten gelben *Methyl-* und *Äthylester* der *p-Nitrosoben p-Nitrosozimtsäure* in frierendem Bzl., wobei sich er beiden *p-Nitrosobenzoësäureester* n-Mol.-Geww. besitzen. sich der, eine grünlichgelbe Lsg. bildende *p-Nitrosozimtsä* Gemisch von 50 Proz. monomol. und 50 Proz. dimol. der andere, eine gelbe Lsg. bildende *p-Nitrosozimtsäureest* Verb. ist. Der zum Vergleich mit dem Methylester *m-Nitrosobenzoësäure-Äthylester* existiert in Lsg. haupts monomol. Form, und nur ein ganz geringer Teil desselb Temperatur des frierenden Bzl. in der dimol. Form vorhand *benzoësäure-Äthylester*, $(NO)C_6H_4COOC_2H_5$, durch m-Nitrobenzoësäureesters in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub Oxydation des Prod. mit $FeCl_3$ und Dest. des Oxyd Dampfstrom, weiße, sternförmig gruppierte Kristalle, gib Smp. 52 bis 53°.

Henrik Enell. Die Prüfung der Benzoësäure auf Da die bisherige Prüfungsmethode noch manche Mänge hat Vf. die Prüfung in folgender Weise ausgeführt: 0,2 sierte *Benzoësäure* werden mit 5 ccm $^1/_{10}$-$KMnO_4$ im mischt, nach eingetretener Entfärbung werden nochmals zugegeben, und dann wird das verschlossene Rohr öft wobei, wenn man unter häufigem Schütteln 15 bis 30 läßt, Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Sehr scharf 5 Proz. *Zimtsäure* in Benzoësäure entdecken. Bei Benzoësäure läßt sich durch den Benzaldehydgeruch noch lich 1 Proz. Zimtsäure von der Benzoësäure unterscheide

Carl Mettler. Die elektrolytische Reduktion aroma — Wird *Benzoësäure-Methylester* in schwefelsaurer, a Reduktionswirkung einer Bleikathode ausgesetzt, so wir *alkohol* (Sdp. 201°) und *Benzylmethyläther* (Sdp. 168°) ü gleicher Weise entstand aus dem Benzoësäure-Äthyleste und *Benzyläthyläther* (Sdp. 185°), aus dem *o-Chlorben ester o-Chlorbenzylalkohol* (Smp. 72°) und o-Chlorbenzylä 212°), aus dem *m-Brombenzoësäure-Äthylester m-Bromben* 250°) und *m-Brombenzyläthyläther* (Sdp. 237°), und aus *benzoësäure-Äthylester m-Chlorbenzyläthyläther* (Sdp. 219

J. von Braun. Über die Entalkylierung sekundär *Dialkylierte Amidchloride* aromatischer Säuren zers. sich nach folgenden Gleichungen: 1. $R_1 . CCl_2 . NR_2 = R_1 . C$ 2. $R_1 . CCl_2 . NR_2 = R_1 . C : N + 2RCl$. Nach der er entsteht ein Imidchlorid, das durch W. in monoalkylierte .NHR, und durch Verseifung in *primäres Amin*, NH_2

[1]) Alway und Walker, Ber. 36, 2313; JB. f. 19 [2]) Alway und Bonner, vgl. die vorangehenden Referate. — Walker, Ber. 36, 2313; JB. f. 1903, S. 1327. — [4]) Pharm. Z [5]) Ber. 37, 3692—3696. — [6]) Daselbst, S. 2812—2819.

ann. Nach der zweiten Gleichung bildet sich Nitril und
rch Verseifung *Ammoniak*. Diese Rkk. schließen also den
undärer Amine zu primären und zu NH_3 in sich. Die Amid-
auchen nicht fertig vorzuliegen; es genügt, 1 Mol. dialkyliertes
1 Mol. PCl_5 zu erhitzen. Je nach der Temperatur und der
dauer werden 1 oder 2 Moll. Alkylchlorid abgespalten. Ist
eiden R am N eines aromatisch, so bleibt die Rk. bei der Ab-
les fetten RCl und Bildung des durch Hitze weiter nicht
n, doppelt aromatischen Imidchlorids, z. B. $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$,
eispiele: *Dimethylbenzamid*, $C_6H_5.CO.N(CH_3)_2$, Sdp. 272 bis
mit PCl_5 am Rückflußkühler auf 110 bis 120° erhitzt, *Methyl-
lorid*, $C_6H_5.CCl:NCH_3$, $Sdp._{10}$ 80 bis 105°. Zur Gewinnung
lbenzamid, $C_6H_5.CO.NH.CH_3$, Smp. 75°, $Sdp._{11}$ 167°, wird
lorid nicht destilliert, sondern die Reaktionsmischung mit W.
Wenn man das Dimethylbenzamid mit PCl_5 einige Stunden
s 170° erhitzt, so entstehen *Benzonitril* und sein Polymeri-
l. *Kyaphenin* in fast theoretischer Ausbeute. *Diäthylbenzamid*
h der Dimethylverb. ähnlich. *Methylphenylbenzamid*, C_6H_5
$H_3)(C_6H_5)$, liefert nur Methylchlorid und *Benzanilidimidchlorid*,
$:N.C_6H_5$. *Benzylphenylbenzamid*, $C_6H_5.CO.N(C_7H_7)(C_6H_5)$,
lchlorid und das nämliche Imidchlorid. *p-Bromdimethylbenz-*
$C_6H_4.CO.N(CH_3)_2$, Smp. 72°, wurde in *p-Brombenzonitril*,
N, Smp. 113°, übergeführt, und aus *Dimethyl-α-naphtamid*,
$.N(CH_3)_2$, wurde *α-Naphtonitril*, $C_{10}H_7.CN$, Smp. 37 bis 38°,
is 297°, erhalten. *O. H.*

y L. Wheeler und Treat B. Johnson. Über Isomerie in
nreihe: Diphenylbenzenylaminoamidin und Phenylbenzenyl-
oamidin[1]). — Vff. wiesen nach, daß die von von Pech-
ei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzanilidoimidchlorid
2 isomeren Amidine vom Smp. 174 und 119° nur struktur-
, aber keine tautomeren oder desmotropen Formen sind, was
vorgeht, daß sie mit verschiedenen Reagentien, wie HNO_2,
öl usw., verschiedene Prodd. liefern und daß ihre HCl-Salze
isch sind. Dem niedriger, bei 119°, schm. Amidin, dem *Di-
enylaminoamidin*, kommt demnach die Formel C_6H_5–C
$N(NH_2)C_6H_5$ zu, während das bei 174° schm. *Phenylbenzenyl-
oamidin* entweder nach der Formel C_6H_5–C(=NC_6H_5)NH
oder nach der Formel $C_6H_5C(NHC_6H_5)$=N–NHC_6H_5 kon-
. Während das bei 119° schm. *Diphenylbenzenylaminoamidin*
und HCl *Benzenyldiphenylamidin*, $C_{19}H_{16}N_2$, in nadelförmigen
m Smp. 145° und mit Benzoësäureanhydrid *Benzoyldiphenyl-
idoamidin*, $C_{26}H_{21}N_3O$, farblose, rhombische Tafeln, Smp. 136°,
t das bei 174 bis 175° schm. *Phenylbenzenylphenylaminoamidin*
ësäureanhydrid keine Benzoylverb., dagegen mit CCl_4 das
Busch und Walter[3]) auf anderem Wege gewonnene
henyl-1,2,4-triazolon, $C_{20}H_{15}N_3O$, Nadeln, Smp. 217 bis 218°.

---

r. Chem. J. 31, 577—588; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1318 ff. —
869 u. 2362; JB. f. 1895, S. 1593 f. — [3]) Ber. 36, 1360; JB. f.
8 f.

Mit Phenylsenföl bildet das bei 119° schm. Amidin eine bei nicht schm., das bei 174° schm. Amidin eine von diesem v bei ungefähr 186° schm. Verb.

A. Bühner. Über Benzamidosulfonsäure[1]). — Vf. erh Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 auf Benzami *amidsalz der Benzamidosulfonsäure.* Die freie Säure, C_6H $-SO_3H$, wurde wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht re dagegen ist sie in ihren Salzen und auch in Lsg. ganz best zeigt die Tendenz zur Bildung basischer Salze, spaltet sich KOH in Benzamid und alkylschwefelsaures Kalium, und bei des Anilinsalzes mit Anilin auf 150 bis 160° entstehen Ben Phenylsulfaminsäure. *Benzamidosulfonsaures Benzamid,* C_{14} Smp. 145 bis 146°. *Basisches Ag-Salz der Benzamido* $C_7H_5NSO_4Ag_2$, schöne Blättchen, ziemlich l. in W. *Neutral* $C_7H_6NSO_4Ag$, kleine, mattglänzende, ziemlich lichtbeständig *Anilinsalz*, blättrige Masse, Smp. gegen 120°. *Phenylsul* $C_6H_7NSO_3$, Blättchen, sll. in W., schm. noch nicht bei 280°.

Arthur Walsh Titherley. Die Acylierung von Am Vf. zeigte, daß zur Einführung einer Acylgruppe in ein pri sekundäres Amid folgende Methoden zur Verfügung stehen: Einw. von Acylchlorid auf Amid, läßt sich nur bei den primä der aliphatischen Reihe anwenden. 2. Einw. von Acylchlori in Ggw. von Pyridin, eine ausgezeichnete Benzoylierungsme für die Acetylierung nicht zu empfehlen. 3. Einw. von Acy die Na-Acylamide, läßt sich im allgemeinen zur Acetyli Benzoylierung nur in der aromatischen Gruppe verwenden. sation zwischen Estern und Na-Acylamiden, läßt sich bei dibasischen Estern mit Ausnahme solcher, welche die G $-COOR$ enthalten, und bei primären Na-Acylamiden, mit solcher, welche die Gruppe $CH_2-CO-NHNa$ enthalten, 5. Einw. von Säureanhydrid auf Na-Acylamid, läßt sich g zoylierung in der aromatischen Gruppe verwenden. 6. Säureanhydrid auf Amid, ist nur zur Acetylierung mit Hilfe säureanhydrid zu verwenden. Keine einzige aber der hier a Methoden besitzt den Charakter einer allgemeinen Rk., aber einer der hier angegebenen Methoden wird sich eine Acylgru ein primäres oder sekundäres Amid oder in ein cyklisches Imi lassen. *s-Dibenzoyloxamid*, $C_6H_5.CO.NH.CO.CO.NH$ aus Methyloxalat und Na-Benzamid, undurchsichtige Nadeln, H_2SO_4, unl. in allen üblichen Lösungsmitteln. *Na-Verb.*, weiß Masse, zers. sich in wäss. Lsg., besonders in der Wärme in und Benzamid. Ag-Verb., weiße, gelatinöse Masse. Als bei der Darst. des s-Dibenzoyloxamids entsteht noch eine *m* der Formel $2C_6H_5CONH_2.C_2H_2O_4$, Tafeln, Smp. 158 bis sich, obwohl unl. in wäss. Alkalien, schon in der Kälte mit Na-Oxalat und Benzamid. Bei der Einw. von Bernsteins ester auf Na-Benzamid bildete sich in der Hauptsache Na und Benzoësäure-Äthylester. Daneben entstand noch eine

[1]) Ann. Chem. **333**, 283—288. — [2]) Chem. Soc. J. **85**, 1673—

NH$_2$.C$_2$H$_4$(COOH)$_2$, feine, seideglänzende Nadeln, Smp.
ährend bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Benzamid bzw.
l in Ggw. von Pyridin *Dibenzamid* bzw. *Tribenzamid* erhalten
stand kein *Acetylbenzamid* bei der Einw. von Benzoylchlorid
id in Ggw. von Pyridin. *Benzoylsuccinimid*, (CH$_2$CO–, CH$_2$CO–)
aus Benzoylchlorid und Succinimid in Ggw. von Pyridin,
glänzende Tafeln, schwer l. in sd. W., fast unl. in kaltem A.
gibt bei der Hydrolyse mit Na$_2$CO$_3$ *Benzoylsuccinaminsäure*,
HCOCH$_2$CH$_2$COOH, Nadeln aus A. und große, farblose
s W., Smp. 180°, bildet sich auch bei der Einw. von Bern-
nhydrid auf Na-Benzamid. Bei der Einw. von Essigsäure-
uf Na-Benzamid entstand *Acetylbenzamid* nur in geringer
d gar nicht bei der Einw. von Benzoësäureanhydrid auf
id. Bei der Einw. von Benzoësäureanhydrid auf Na-Benz-
Na-Dibenzamid in Ggw. von Pyridin oder Bzl. bildeten sich
l und *Tribenzamid*. *s-Dibenzoylsuccinamid*, C$_6$H$_5$CONHCO
ONHCOC$_6$H$_5$, aus Bernsteinsäureanhydrid und Na-Benzamid,
llinisches, weißes Pulver, unl. in sd. W., Bzl. und Chlf.,
n sd. A., Smp. 211°. *Wt.*

ische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin.
zur Darstellung von Methylenhippursäure. [D. R.-P.
] [1]). — Durch Behandlung von Hippursäure in konz. H$_2$SO$_4$-
olymerem Formaldehyd im Überschuß oder durch Erhitzen
säure mit Formaldehydlsg. mit oder ohne Anwendung eines
onsmittels erhält man wahrscheinlich folgende *Methylenhippur-*
$_5$.CO.N<(CH$_2$.CO, CH$_2$.O). Da der Formaldehyd leicht abspaltbar
zu therapeutischen Zwecken verwendet werden. *Oett.*

ische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin.
zur Darstellung von Methylen-m-nitrohippursäure. [D. R.-P.
0] [2]). — Durch Einw. der üblichen Methylenierungsmittel
yd) auf die m-Nitrohippursäure gelangt man zur *Methylen-*
ursäure, welche ebenfalls leicht Formaldehyd abspaltet. *Sd.*

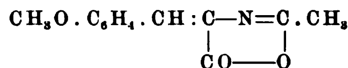
Erlenmeyer jun. Zur Kenntnis der α-Amidosäuren [3]). —
ht die Methoden, welche zur Darst. von α-Amidosäuren sowie
-hydroxysäuren in Anwendung gebracht wurden, in bezug auf
n besonders das Verfahren, welches auf Einw. von NH$_3$ auf
beruht. Zur Darst. von α-Amido-β-oxysäuren eignet sich
inie die Kondensation zwischen Glycocoll bzw. Hippursäure
yden. Die große Kondensationsfähigkeit dieser und anderer
lärt Vf. durch Annahme einer Wirkung von ungesättigten
welche an die –CH$_2$-Gruppe verkettet sind. Die *Hippursäure*
rbei nach der tautomeren Form, CO$_2$H.CH$_2$.N:C(OH)
gieren. *Ht.*

lenmeyer jun. und F. Bade. Über die Synthese einiger
hydroxysäuren. I. Über die Kondensation von Methylsalicyl-

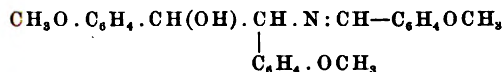
---

entbl. 25, 356. — [2]) Daselbst, S. 1270. — [3]) Ann. Chem. 337,

aldehyd und Glycocoll[1]). — Die Anzahl der Aldehyde, welc Glycocoll kondensieren, ist eine beschränkte. Die Hydro Salicylaldehyd und Vanillin, unterliegen dieser Kondensation aber Methylsalicylaldehyd, welcher sich hierbei wie Benzaldel Die Rk. zwischen 2 Moll. Methylsalicylaldehyd und 1 Mol. G Ggw. von NaOH und A., führt zur Bildung zweier Kö Na-haltigen und eines Na-freien. Die Na-Verb., $C_{18}H_{18}NO_5$ Salz einer *Säure*, $CH_3O . C_6H_4 . CH(OH) . C(CO_2H) . N : CH . C$ Die freie Säure ließ sich nicht isolieren, wohl aber ihre $C_{20}H_{21}NO_6 + H_2O$, körniger Niederschlag, zers. sich bei 216 entsteht bei der Einw. von Acetanhydrid ein Azlacton. Na-Salze bildet sich beim Kochen mit verd. Säuren unter Methylsalicylaldehyd *o-Methoxyphenylserin*, $CH_3O . C_6H$ $. CH(NH_2) . CO_2H$, Blättchen, Smp. 179°. Enthält 1 Mol. H *Salz*, $C_{10}H_{13}NO_4$, HCl. *Cu-Salz*, $(C_{10}H_{12}NO_4)_2Cu$. Mit A erhitzt, liefert die Amidosäure ein *Azlacton*,



gelbe Blättchen, Smp. 156°, unl. in W., ll. in heißem A. Du wird das Lacton in die entsprechende *Säure*, $C_{12}H_{13}NO_4$, N 214°, aufgespalten. Das oben genannte *natriumfreie Kon prod.* ist



Nadeln, Smp. 134°. *Acetylverb.*, $C_{26}H_{27}NO_5$, Smp. 170°. wird das Kondensationsprod. in die freie *Dimethoxydiphen aminbase*, $CH_3O . C_6H_4 . CH(OH) . CH(NH_2) . C_6H_4 . OCH_3$, ü Lange Nadeln, Smp. 136°, fast unl. in W., ll. in Bzl. und *Pt-Salz*, $(C_{16}H_{19}NO_3 . HCl)PtCl_4$, Smp. 197°. Bei Erhitze Base unter Bildung von *o-Anisamin* zers. Versuche, die Base aktive Komponenten zu zerlegen, waren bisher ohne Erfolg würdig ist, daß Anisaldehyd sich nur schwierig mit Glycoc siert und daß keine Spur des p-Methoxyphenylserins hierb

Emil Erlenmeyer jun. Über Azlactone und ihre Um produkte[2]). — Vf. bezeichnet die Anhydride aller aus der H durch Kondensation mit Aldehyden entstehenden Säuren der a Formel R–CH–C(–COOH, –NH–COC$_6$H$_5$) auf Grund ihrer A dem Benzalphenylcrotonlacton als *βγ-ungesättigte β-Azlacton* gekürzt als *Azlactone*. Die Untersuchung dieser Azlactone bestimmte Gruppen, welche außerhalb des den Azlactonen ge lichen Komplexes –CH=C(–CO–O, –N=C–) stehen, auf da mögen der Azlactone großen Einfluß ausüben. Diejenigen, b die oben angedeuteten freien Affinitäten durch Benzolkerne b stellen meist sehr gut kristallisierende, hellgelbe bis dunkelg

---

[1]) Ann. Chem. **337**, 222—235. — [2]) Daselbst, S. 265—271.

och finden sich hier auch auffallende Ausnahmen. Während die
ne aus Hippursäure und Salicylaldehyd bzw. p-Oxybenzaldehyd
isaldehyd intensiv gelb gefärbt sind, ist das isomere Azlacton
Oxybenzaldehyd fast farblos. Die Azlactone aus Hippursäure
butylaldehyd bzw. Brenztraubensäure sind vollständig farblos.
Benzaldehyd und Phenacetursäure entstehende Azlacton zeigt
inge Färbung. Am intensivsten gefärbt erscheinen die aus
hyd bzw. Furfurol und Hippursäure entstehenden Azlactone.
er wie die Azlactone sind noch ihre Imide gefärbt, von denen
ogar Farbstoffcharakter zeigen. Hieraus ergibt sich, daß der
ring allein nicht hinreicht, um die Färbung einer Verb. hervor-
, sondern daß auch die Art und die Stellung sonst noch vor-
r Radikale hierbei eine wichtige, aber bisher noch nicht auf-
Rolle spielen. *Wt.*

il Erlenmeyer jun. und O. Matter. Über die Azlactone aus
hyd bzw. Cuminol und Hippursäure[1]). — Das bei der Konden-
on Zimtaldehyd mit Hippursäure entstehende *Azlacton*, C_6H_5
$H-CH=C(-N, -CO-O-C-C_6H_5)$, geht beim Kochen mit NaOH
Cinnamylidenhippursäure, $C_6H_5-CH=CH-CH=C(-COOH,$
$OC_6H_5)$, über. Aus derselben die ungesättigte Ketonsäure
$H=CH-CH_2-CO-COOH$ zu erhalten, gelang nicht, dafür
aber ihre Umwandlungsprodd. *α-Naphtoësäure* und *Naphtalin*
. Das aus Cuminol und Hippursäure gewonnene *Azlacton*,
$_6H_4-CH=C(-N, -CO-O-C-C_6H_5)$, geht beim Kochen mit
in die *ungesättigte Säure*, $(C_3H_7)C_6H_4-CH=C(-COOH, -NH$
$H_5)$, über und liefert beim Erhitzen mit 3 Moll. NaOH die
ure, $(C_3H_7)C_6H_4-CH_2-CO-COOH$. *Azlacton aus Zimtaldehyd*
pursäure, leuchtend gelbe Nadeln, unl. in W., ziemlich schwer
sll. in Chlf., Smp. 152°. *Cinnamylidenhippursäure*, schwach
rbte Nädelchen, Smp. 238° unter Zers. *Äthylester*, schöne, farb-
lelchen, Smp. 132°. *Azlacton aus Cuminol und Hippursäure*,
gelbe Nädelchen, unl. in W., ziemlich ll. in Ä., A. und Chlf.,
1°. *Ungesättigte Säure* $C_{19}H_{19}NO_3$, farblose Nädelchen, Smp.
Methylester, derbe, farblose Kristalle, Smp. 128°. *Äthylester*,
arblose Nädelchen, Smp. 164°. *Amid*, $C_{19}H_{20}N_2O_2$, farblose
en, Smp. 170°. *Imid*, $C_{19}N_{18}N_2O$, durch Kochen des Amids
OH, prächtige, gelbe Nädelchen, ll. in A., Bzl., Chlf., Smp. 245°.
ure $C_{12}H_{14}O_3$, farblose Blättchen, Smp. 78°, färbt $FeCl_3$-Lsg.
α-Oxolacton aus p-Isopropylphenylbrenztraubensäure und Benz-
$(C_3H_7)C_6H_4-CH(-CH-C_6H_5, -CO-CO-O)$, farblose Blättchen,
2°, ist isomer mit den beiden von Kehren[2]) durch Konden-
on Phenylbrenztraubensäure und Cuminol erhaltenen *α*-Oxo-
. *Wt.*

il Erlenmeyer jun. und W. Stadlin. Über die Azlactone
furol bzw. Salicylaldehyd und Hippursäure[3]). — Das *Azlacton*

nn. Chem. **337**, 271—282. — [2]) Daselbst **333**, 160. — [3]) Daselbst
—293.

aus Furfurol und Hippursäure zeichnet sich durch intensive
aus. Es wurde in die ungesättigte Säure, C_4H_3O-CH
$-NH-COC_6H_5$), umgewandelt, dagegen gelang es nicht, die
brenztraubensäure entsprechende Ketonsäure, $C_4H_3O-CH_2-$
zu erhalten. Bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit
entsteht neben dem gelbgefärbten *Azlacton*, CH_3-CO-
$=C(-N, -CO-O-C-C_6H_5)$, noch eine farblose Verb., die
Ploechl[1]) als Benzoylimidocumarin bezeichneten Körper i
funden wurde, aber als *Benzoylamidocumarin*, $C_6H_4(-O-$
$-NH-COC_6H_5)$, zu bezeichnen ist. Dasselbe geht bei de
NaOH nicht, wie Ploechl angibt, in die Salicylglycidsäure,
Oxocumarin über. Azlacton aus *Furfurol und Hippursäure*,
goldgelbe, seideglänzende Nadeln aus Bzl., l. in A. und Bzl.,
schwer l. in Ä., fast unl. in W., Smp. 171°. *Ungesättigte S*
chen, Smp. 210°. *Methylester*, stark lichtbrechende Blättchen
Äthylester, farblose Nadeln, Smp. 132 bis 133°. *Amid*,
feine, glänzende, sternförmig gruppierte, schwach gelb gef
chen, Smp. 184°. *Piperidid*, $C_{19}H_{20}N_2O_3$, farblose Nadeln
Smp. 162 bis 163°. *Azlacton aus Salicylaldehyd und Hippu*
gelbe Kristallblättchen, ziemlich ll. in sd. A., ll. in Bzl.,
unl. in W., Smp. 137 bis 138°, geht beim Kochen mit 10%ig
das *Benzoylamidocumarin* und *α-Benzoylamidocumarsäure* ü
zoylamidocumarsäure, $C_{16}H_{13}NO_4$, glänzende, farblose Kri
in A., schwer l. in Bzl., Ä. und Chlf., unl. in W., Smp. 185
amidocumarin, farblose Kristalle, Smp. 173°. *Oxocumar*
feine Nadeln, Smp. 152°, gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung.
$C_{15}H_{12}N_2O_2$, schwach gelbliche, glänzende Blättchen aus A.
l. in A., schwer l. in Chlf., Smp. 173 bis 174°. Körper
aus o-Phenylendiamin und dem Oxocumarin, schöne, far
aus A., schwer l. in Chlf. und W., ziemlich l. in A., Smp. 2

Emil Erlenmeyer jun. und F. Wittenberg. Über
Kondensation von m-Oxybenzaldehyd bzw. Anisaldehyd und
entstehenden Azlactone[2]). — Das bei der Kondensation
benzaldehyd mit Hippursäure entstehende *Azlacton*, $(CH_3C$
$-CH=C(-N, -CO-O-C-C_6H_5)$, geht beim Erhitzen mit N
ungesättigte Säure $(OH)C_6H_4-CH=C(-COOH, -NH-CO$
während das *Azlacton* aus Anisaldehyd und Hippursäure
$C_6H_4-CH=C(-N, -CO-O-C-C_6H_5)$, beim Behandeln mit
ungesättigte Säure $(CH_3O-)C_6H_4-CH=C(-COOH, -NH$
und beim Erhitzen mit überschüssigem NaOH die *p-Me*
brenztraubensäure, $(CH_3O-)C_6H_4-CH_2-CO-COOH$, liefert.
m-Oxybenzaldehyd und Hippursäure, lehmfarbige Kristalle,
schwerer in A., unl. in W., Smp. 145°. *Ungesättigte Säure*
farblose Nadeln aus verd. A., ziemlich ll. in sd. W., äußers

[1]) Siehe Ploechl und Wolfrum, Ber. **18**, 1183; JB. f. 18
— [2]) Ann. Chem. **337**, 294—301.

und Chlf., Smp. 204°. *Äthylester*, farblose Nadeln, Smp. 118°. *d*, $C_{23}H_{24}N_2O_4$, kleine, farblose Nadeln, Smp. 201°. *Azlacton saldehyd und Hippursäure*, prachtvolle, leuchtend gelbe, lange aus verd. A., sll. in Bzl. und Chlf., Smp. 156,5°. *Ungesättigte* $_{17}H_{15}NO_4$, farblose Nadeln aus verd. A., ll. in sd. A., schwer l. ., Smp. 225° unter Zers. *Methylester*, silberglänzende, farblose n, Smp. 153°. *Amid*, $C_{17}H_{16}N_2O_3$, farblose Kristalle, Smp. 187°. $_7H_{14}N_2O_2$, durch Erhitzen des Amids mit NaOH, intensiv gelb Nadeln, Smp. 283°. *Piperidid*, $C_{22}H_{24}N_2O_3$, farblose Blätt- np. 173°. *p-Methoxyphenylbrenztraubensäure*, prismatische, beim ahren sich zers. Kristalle, ll. in A., Chlf., Bzl., schwer l. in Ligroin, 6°, gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Grünfärbung. *Phenylhydrazon*, farblose Blättchen, Smp. 154°. *α-Oxolacton*, $CH_3O-C_6H_4-CH$ C_6H_5, $-CO-CO-O$), aus p-Methoxyphenylbrenztraubensäure und ehyd, prismatische Kristalle aus A., ll. in Ä., Chlf., Bzl., ziemlich ., schwerer in W., Smp. 180°, ist isomer mit dem von Latter-) aus Phenylbrenztraubensäure und Anisaldehyd dargestelltem cton. *Wt.*

nil Erlenmeyer jun. und E. Arbenz. Kondensation der aubensäure mit Hippursäure [2]). — Das schon von Hofmann [3]) ebene Kondensationsprod. der Brenztraubensäure mit Hippursäure sich ebenfalls als ein *Azolacton* von der Formel (CH_3-, $COOH-$) N, $-CO-O-C-C_6H_5$). Die demselben entsprechende Säure ist Lsg. beständig, sie zers. sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in brenztraubensäure, Benzoësäure, CO_2 und NH_3. *Azlacton*, farb- istalle, Smp. 157°. *Ba-Salz der Azlactonsäure*, $C_{12}H_9NO_5Ba$ kristallisiert mit 2 Moll. Kristallwasser. *Wt.*

heodor Curtius. Verkettung von Amidosäuren. I. Abhand- — Vf. gelangte, von der Hippurylamidoessigsäure ausgehend, Umwandlung derselben in Ester, Hydrazid, Acid und Kondensation zteren mit Glycin, dann durch vierfache Wiederholung des ge- Verfahrens bis zum *Benzoylpentaglycylglycin* und unter Anwen- les Glycylglycins und Diglycylglycins, sowie des Triglycylglycin- der sogenannten *Biuretbase* [5]) bis zum *Hexaglycylglycinester*. Das cinester und Hydrazinhydrat in der Kälte entstehende *Glycin- id* erwies sich im weiteren als eine zum Aufbau von Glycinketten geeignete Verb. Durch Kondensation von Hippurazid mit Ala- d weitere Anfügung von Alanylresten gelangte Vf. bis zum *yldialanylalanin* und vom Benzoylalanin bis zu dem *Benzoylala- ylglycin*. Bei der Untersuchung der Kettenbildung bei der As- säure gelang Vf. zunächst die Darst. der schwer l. zweibasischen *ylasparaginsäure* und aus dieser die der in W. sll. vierbasischen ylasparagylasparaginsäure. Aus dem normalen viersäurigen ide dieser Säure entstand mit HNO_2 durch innere Hydrazinab- g das Hydraziazid einer nur zweibasischen Säure, welche, aufs

Ann. Chem. 333, 160. — [2]) Daselbst 337, 302—306. — [3]) Ber. 19, B. f. 1886, S. 1321. — [4]) J. pr. Chem. [2] 70, 57—72. — [5]) Ber. 16, . f. 1883, S. 1039 ff.

neue mit 4 Moll. Asparaginsäure kondensiert, eine wiederum *Hippuryldiasparagylasparaginsäure* lieferte. Während es n den Hippurylrest in die Aminogruppe der β-Amino-α-oxyp einzuführen, wurde aus Hippurazid und β-Aminobuttersäure Weise die *Hippuryl-β-amidobuttersäure* erhalten. Auch di buttersäure ließ sich mit Hippurazid zu der *Hippuryl-γ-amid* kondensieren. Bei dem Versuche endlich, aus Hippurylh dem Wege der Hydrazid- und Acidbildung und unter er knüpfung der entstehenden, wieder in das Acid verwand mit Harnstoff längere Ketten aufzubauen, in denen das Carbaminsäure, (NHCO)″, die gleiche Rolle spielen würde wi ($NHCH_2CO$)″, gelangte Vf. zwar zu dem *Phenylcarbamindi* aber Ketten mit zwei oder mehr aneinander geknüpften Car radikalen vom Typus $R.[NHCO]_x.R_1$ zu erhalten, gelan Schließlich fand Vf. noch, daß die Amidosäuren bei der Behan Azide mit A., NH_3 oder Anilin und nachheriger Hydrolyse entstehenden Prodd. eine merkwürdige Umwandlung erf lieferte der aus Hippurylalaninazid mit Anilin entstehende abkömmling bei der Hydrolyse Hippursäure, NH_3, Acetal und Anilin und das aus Benzoylalaninazid entstehende U bei der Hydrolyse Benzoësäure, NH_3, Acetaldehyd, CO_2 u Hydrolyse des Einwirkungsprod. von Anilin auf Hippur säureazid lieferte als Prodd. *α, β-Diamidopropionsäure* un Hippursäure, Anilin und CO_2, während das Prod. der Einw. Hippurylasparaginsäureazid neben Hippursäure, CO_2 und A. *aldehyd* gab. Erstere Rk. stellt einen Übergang aus der basischer Monoamidosäuren in die Diamidosäuren dar, die eine zweibasische Amidosäure in den Aldehyd des einbasis colls zurück. Die Hydrolyse des aus Hippuryl-β-amidobut beim Kochen mit A. entstehenden Urethans endlich lieferte *Propylendiamin* neben Benzoësäure, Glycocoll, CO_2 und A. Mol. einer substituierten β-Amidobuttersäure erhält man als Umwandlung eine zweisäurige Base aus der Reihe des Äth

Theodor Curtius und Richard Wüstenfeld. Verl Amidosäuren. II. Abhandlung: Über die Bildung von mit Hippurazid[1]). — Vff. stellten durch Kondensation von mit Glycocoll in alkalischer Lsg. die *Benzoylglycylamidoessi* von welcher ausgehend sie durch Überführung in das Az handeln mit Glycocoll und Wiederholung dieses Prozesses b *zoylpentaglycylamidoessigsäure* gelangten. *Benzoylglycylamid* $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH_2COOH$, weiße Kristalle, Smp. identisch mit der Hippurylamidoessigsäure. *Äthylester*, weiße Smp. 117°. *Benzoylglycylamidoessigsäurehydrazid*, C_6H_5CO- $-NHCH_2CONHNH_2$, aus dem Ester mit Hydrazinhydrat, w glänzende Blättchen, Smp. 227 bis 230°. *Benzalbenzoylg essigsäurehydrazid*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH_2CONHN$ aus dem Hydrazid mit Benzaldehyd, farblose Blättchen, unl.

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 73—88.

hter l. in A., Smp. 215 bis 217°. *Benzoylglycylamidoessigsäure-* $C_6H_5CO–NHCH_2CO–NHCH_2CO–N_3$, aus dem Hydrazid mit und Eisessig, schneeweiße, mikroskopisch feine Nädelchen, Smp. 110°. *Benzoylglycylamidoessigsäureanilid*, $C_6H_5CO–NHCH_2CO$ $H_2CO–NHC_6H_5$, aus dem Azid mit Anilin, schön ausgebildete e, Smp. 238 bis 240°. *Urethan*, $C_6H_5CO–NHCH_2CO–NHCH_2$ OC_2H_5, aus dem Azid mit A., farblose Blättchen, ll. in sd. A. und chwer l. in sd. W., zerfällt bei der Hydrolyse in Benzoësäure, Glycin, 2 Moll. NH_3, Formaldehyd, CO_2 und A. *Benzoylbisglycyl-* *ssigsäure*, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_2NHCH_2COOH$, aus dem Azid ycocoll in alkalischer Lsg., schöne, weiße Blättchen, ll. in sd. W., l. in A., unl. in Ä., Smp. 215 bis 216°. *Ag-Salz*, $C_{13}H_{14}N_3O_5Ag$, veiße, am Licht sich gelb färbende Blättchen. *Äthylester*, farblose, änzende Nadeln, Smp. 173°. *Hydrazid*, farblose Blättchen, schwer l. em, leichter in warmem W., unl. in kaltem A., Smp. 245 bis 250° Zers. *Azid*, farblose kleine Nädelchen, unl. in A. und Ä., Smp. *Benzoyltriglycylamidoessigsäure*, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_3NHCH_2$, aus dem Azid mit Glycocoll in alkalischer Lsg., farblose, silber- nde Blättchen, schwer l. in kaltem, leichter in warmem W., unl. Smp. 235°. *Ag-Salz*, schneeweiße, am Licht sich bräunlich fär- Täfelchen. *Äthylester*, farblose Blättchen, sehr schwer l. in kaltem, in warmem W., sehr schwer l. in A., Smp. 213°. *Hydrazid*, farblose Blättchen, schwer l. in kaltem, leichter in warmem W., A., Smp. 268°. *Azid*, gelblich gefärbte Kristallmasse, unl. in A. , Smp. 245 bis 258°. *Benzoyltetraglycylamidoessigsäure*, C_6H_5CO $H_2CO)_4NHCH_2COOH$, kleine, farblose Blättchen, unl. in kaltem d A., l. in sd. W., Smp. 246 bis 252° unter Zers. *Benzoylpenta-* *midoessigsäure*, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_5NHCH_2COOH$, Blättchen, A. und kaltem W., l. in sd. W., Smp. 268° unter starker Zers.

Wt.

heodor Curtius und Leo Levy. Verkettung von Amidosäuren. handlung: Weitere Untersuchungen über die Bildung von Glycyl- mit Hippurazid[1]). — Vff. stellten aus Hippurazid und Glycyl- ster in Chloroformlsg. den *Benzoyldiglycylglycinester* dar und er- aus dem Benzoyldiglycylglycinazid und salzsaurem Glycylglycin *nzoyltetraglycylglycocoll* und aus dem Benzoyltriglycylglycinazid und glycinester den *Benzoylpentaglycylglycinäthylester*. Mit Hilfe der base wurden der *Benzoyltri-*, *Benzoyltetra-* und *Benzoylpentaglycyl-* *ster* gewonnen. Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Glycocoll- bei gewöhnlicher Temperatur wurde das *Glycinhydrazid* erhalten, s mit Aldehyden, Ketonen, Säureanhydriden und Säurechloriden ziden in der Weise reagiert, daß entweder eine oder beide Amido- n angegriffen werden. Aus dem Glycinhydrazid das bekannte *uzid* zu gewinnen, gelang nicht. *Benzoyldiglycylamidoessigsäure-* *ster*, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_2NHCH_2COOC_2H_5$, Smp. 173°, erwies s identisch mit der von Curtius und Wüstenfeld[2]) beschrie- Verb. *Benzoyltetraglycylglycin*, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_4NHCH_2COOH$, 52 bis 253°, geht durch Aufnahme von 1 Mol. in eine hornartige

J. pr. Chem. [2] **70**, 89—108. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung.

Masse über. *Ag-Salz*, weißer, voluminöser Niedersch
gelblicher Niederschlag, Smp. 244 bis 246°. *Hydraz*
kaltem, leichter in warmem W., unl. in A., Smp. 26
starker Zers. *HCl-Salz*, weißes, kristallinisches Pulver
252°. Das Azid aus dem Hydrazid zu erhalten, gelang
pentaglycylamidoessigsaures Silber, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_5$
weißer voluminöser Niederschlag. *Benzoylpentaglycy*
Äthylester, gelblich gefärbtes Pulver, Smp. 258 bis 26
aus Hippurylamidoessigsäureazid mit Hilfe der Biuret
Benzoylhexaglycylglycinester, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_6N$
aus der Biuretbase und Benzoyldiglycylglycinazid, rötlic
Smp. 274 bis 277°. *Glycocollhydrazid*, NH_2CH_2CO
kristallinische, durchscheinende, äußerst hygroskopische
l. in Chlf., schwer l. in A., fast unl. in Ä. und Ligroin,
Die wäss. Lsg. reagiert alkalisch, zeigt starke, rote Bi
Fehlingsche Lsg. *HCl-Salz*, $HCl.NH_2CH_2CONH$
Nädelchen, sll. in W., etwas l. in absol. A., unl. in Ä.,
200 bis 201°. *Benzalglycocollhydrazid*, NH_2CH_2CO
aus dem Hydrazid mit Benzaldehyd, warzenförmig v
Blättchen, ll. in warmem A. und W., unl. in Ä., Smp.
benzalglycocollhydrazid, $C_6H_4(OH)CH{=}NCH_2CONHN$
mittels Salicylaldehyds, gelbe Blättchen, ll. in A. und
unl. in Ä. und W., Smp. 189 bis 191°. Verb. $(CH_3)_2C$
$=C(CH_3)_2$, aus dem Hydrazid mit Aceton, prachtvolle, zu
ligen Aggregaten verwachsene Nadeln, ll. in W., A., Ä.,
unscharf 75°. Verb. $NH_2CH_2CONHN{=}C(-CH_3.\ -CH$
dem Hydrazid und Acetessigester, gelbgraues Pulver,
290°. *Acetylacetursäurehydrazid*, $CH_3CO-NHCH_2CO$
mittels *Essigsäureanhydrids*, mikroskopische Nadeln, s
wenig l. in Chlf., unl. in Ä., Bzl., Smp. 183,5°. *Benzoy*
$C_6H_5CO-NHCH_2CONHNH-COC_6H_5$, aus dem Hydra
chlorid, kleine Nadeln, l. in sd. W., A., Chlf., unl. i
Hippurylamidoessigsäurehydrazid, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-N$
aus dem Hydrazid mit Hippurazid in Chloroformlsg.,
Smp. 230°. Bei der Einw. von J auf Glycocollhydrazi
noch nicht näher untersuchte, farblose in W. ll. Verb.
hydrazid zu diazotieren gelang nicht.

Theodor Curtius und Emil Lambotte. Verket
säuren. IV. Abhandlung: Über die Einwirkung von
α-Alanin [1]). — Vff. erhielten bei der Kondensation von
α-Alanin die *Hippuryl-α-amidopropionsäure*, von welche
bis zu dem *Hippurylalanylalanylalanin* gelangten. *Hi*
$C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)COOH$, farblose Nä
l. in sd. A. und W., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Smp. 202°.
Nadeln. *Ag-Salz*, kleine, farblose, am Licht sich br
Cu-Salz, hellblaue Nädelchen. *Äthylester*, kleine, farb
in A., Chlf., Bzl., unl. in Ä., Smp. 124 bis 126°. *M*
Nadeln, Smp. 136°. *Amylester*, farblose Blättchen aus

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 109—128.

3zl., Smp. 96°. *Hippuryl-α-alaninhydrazid*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO$ $H(CH_3)CONHNH_2$, aus dem Äthylester in absolut alkoh. Lsg. mit inhydrat, lange, dünne Nadeln aus W., schwer l. in A., fast unl. Bzl., Chlf., Smp. 187°. *Benzalhippurylalaninhydrazid*, C_6H_5CO $H_2CO-NHCH(CH_3)CONHN{=}CHC_6H_5$, mittels Benzaldehyds, Masse, Smp. 216°. *Hippuryl-α-alaninazid*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO$ $H(CH_3)CO-N_3$, aus dem Hydrazid mit $NaNO_2$, mikroskopische, Kriställchen, l. in A., sehr wenig l. in Ä., Smp. 101 bis 102° unter *Urethan*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)NHCOOC_2H_5$, aus zid mit A., farblose Kriställchen, Smp. 205°, spaltet sich beim mit verd. H_2SO_4 in Hippursäure, Acetaldehyd, CO_2 und NH_3. *ryl-α-alaninamid*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)CONH_2$, aus zid in äther. Lsg. mit NH_3-Gas, weißer, flockiger Niederschlag, 95°. *Harnstoffverb.*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)NHCONHC_6H_5$, m Azid mit Anilin, weiße Flocken, Smp. 216°, zers. sich beim mit verd. Säuren in Acetaldehyd, NH_3, Anilin und Hippursäure. *ryl-α-alanyl-α-alanin*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)CO$ $H(CH_3)COOH$, aus dem Azid mit Alanin in alkalischer Lsg., kleine, e Nädelchen aus W., unl. in Ä., Chlf., Bzl., Smp. 120 bis 130°. *lz*, farblose, am Licht sich bräunende Blättchen. *Äthylester*, ll. in m W., schwer l. in sd. A. und Chlf., unl. in Ä., Bzl., Smp. 174 bis *Methylester*, kleine Nadeln, Smp. 180 bis 181°. *Amylester*, kleine nen, Smp. 155°. *Hydrazid*, farblose Gallerte aus A., Smp. 213°. *lhippurylalanylalaninhydrazid*, weiße, flockige Verb., Smp. 238°. schaumige Masse, schwer l. in sd. Bzl., fast unl. in Ä., Smp. un- 145° unter Zers. *Urethanverb.*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH$ $CO-NHCH(CH_3)NHCOOC_2H_5$, aus dem Azid und A., farblose hen, Smp. 203°. *Harnstoffverb.*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH$ $CO-NHCH(CH_3)NHCONH_2$, aus dem Azid und NH_3, farblose, artige Masse, Smp. 199°, zers. sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 taldehyd, CO_2, NH_3 und Hippursäure. *Harnstoffverb.*, C_6H_5CO $CH_3CO-NHCH(CH_3)CO-NHCH(CH_3)NHCONHC_6H_5$, aus dem ind Anilin in äther. Lsg., weißer Niederschlag, Smp. 226°. *Hip-α-alanyl-α-alanyl-α-alanin*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)$ $HCH(CH_3)CO-NHCH(CH_3)COOH$, aus dem Azid mit Alanin, se, feine Nädelchen aus W., Smp. 230°. *Wt.*

Theodor Curtius und Charles Florent van der Linden. ttung von Amidosäuren. V. Abhandlung. Verkettung von α-Alanin lycin durch Benzoylalaninazid[1]). — Vff. erhielten aus Benzoyl-azid und Alanin in wäss. alkalischer Lsg. *Benzoylalanylalanin* und enzoylalaninazid und Glycocoll die *Benzoylalanylamidoessigsäure*. be wurde in das *Benzoylalanylglycocollazid* übergeführt, welches lycocoll *Benzoylalanylglycylglycocoll* lieferte. *Benzoylalaninhydr-* $C_6H_5CO-NHCH(CH_3)CO-NHNH_2$, aus Benzoylalaninester in sg. mit Hydrazinhydrat, farblose Nadeln, ll. in A. und W., unl. in l Bzl., Smp. 105 bis 107°. *Benzalbenzoylalaninhydrazid*, C_6H_5CO $CH(CH_3)CO-NHN{=}CHC_6H_5$, mittels Benzaldehyds, zu Flocken igte Nädelchen, ll. in sd. absolutem A., schwer l. in verd. A., unl.

) J. pr. Chem. [2] 70, 137—157.

in W., Smp. 194°. *Acetonbenzoylalaninhydrazid*, C_6H_5CO-N $CO-NHN{=}C(CH_3)_2$, schöne farblose Nadeln aus Aceton, S *Benzoylalaninbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CO-NHCH(CH_3)CO-NH$ mittels Benzoylchlorids, Nädelchen, ll. in A.. unl. in W., Sn 184°. *Benzoylalaninazid*, $C_6H_5CO-NHCH(CH_3)CO-N_3$, aus azid mit $NaNO_2$, weißes, kristallinisches Pulver, sll. in A. ur 54°. *Methyl-Urethanverb.*, $C_6H_5CO-NHCH(CH_3)NHCO($ dem Azid mit Methyl-A., schneeweiße Nadeln, ll. in absol. in W., Smp. 150°. *Äthyl-Urethanverb.*, $C_6H_5CO-NHCH(CH$ C_2H_5, aus dem Azid mit Äthyl-A., schneeweiße Nadeln, *Benzoylalaninanilid*, $C_6H_5CO-NHCH(CH_3)CONHC_6H_5$, au mit Anilin in äth. Lsg., weiße Nädelchen, ll. in sd. A. und l. in Ä. und W., Smp. 163 bis 165°. *Benzoylanalin-p-toluidi* $-NHCH(CH_3)CONHC_6H_4(CH_3)$, glänzende Blättchen aus verd chen aus Bzl., wenig l. in Ä., unl. in W., Smp. 172 bis 175°. *alaninhydrazin*, $C_6H_5CO-NHCH(CH_3)CO-NHNH-COC$ $-COC_6H_5$, aus dem Benzoylalaninhydrazid in alkoh. Lsg. n weiße Nädelchen, ll. in sd. A., unl. in Ä. und W., Smp. 262° *alanylalanin*, $C_6H_5CO-NHCH(CH_3)CO-NHCH(CH_3)COOH$ Azid mit Alanin in alkalischer Lsg., farblose Nadeln, ll. in A., schwer l. in kaltem W., unl. in Ä., Smp. 170 bis 171°. farblose Nadeln, ll. in A. und sd. W., schwer l. in Ä., Smp. 14 *Benzoylalanylalaninhydrazid*, Nädelchen, 183 bis 184°. *Ben* *alanylalaninhydrazid*, weiße Flocken, Smp. gegen 230°. *Ben* *alaninazid*, schaumige Masse. *Benzoylalanylglycocoll*, C_6H_5C $(CH_3)CO-NHCH_2COOH$, aus Benzoylalaninazid und Glyc kalischer Lsg., feine, farblose Nädelchen, ll. in sd. W. und A in kaltem W., unl. in Ä. und Bzl., Smp. 160°. *Ag-Salz*, feine *Cu-Salz*, hellblauer Niederschlag. *Äthylester*, büschelartig v Nadeln, ll. in A., schwer l. in Ä., Smp. 108°. *Benzoylalanylgl* *azid*, feine, farblose, wollige Nadeln, Smp. 161 bis 162°. *Ben* *alanylglycocollhydrazid*, farblose Nadeln, ll. in sd. A., unl. in 226°. *Acetonbenzoylalanylglycocollhydrazid*, kleine, farblo Smp. 177°. *Benzoylalanylglycocollazid*, aus dem Hydrazid in Ggw. von 25%iger HNO_3, kristallinisches Pulver, ll. in A., schwer l. in Ä., unl. in W., Smp. 84° unter Zers. *Benzoyla* *glycocoll*, $C_6H_5CO-NHCH(CH_3)CO-NHCH_2CO-NHCH_2C$ dem Azid mit Glycocoll in alkalischer Lsg., farblose Nadel W., schwer l. in kaltem W. und A., Smp. 204 bis 206°, gibt lingscher Lsg. die Biuretrk. *Ag-Salz*, kristallinisches Pu sd. W., schwer l. in kaltem W.

Theodor und Hans Curtius. Verkettung von Ar VI. Abhandlung. Über die Bildung von Asparaginsäurekette purazid[1]). — Durch Einw. von Hippurazid auf Asparaginsäu Vff. die *Hippurylasparaginsäure*. Aus dem Azid derselben handeln mit Asparaginsäure die *Hippurylasparagylasparag* erhalten, gelang nicht. Dagegen bildete sich der *Hippury*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 158—194.

insäureester direkt beim Lösen von Hippurylasparaginsäureazid
raginsäureester, welche Methode sich dann als eine ganz all-
erwies. Bei der Kondensation des aus der Hippurylasparagyl-
insäure gewonnenen Hydraziazids mit Asparaginsäureester ent-
vieder ein Ester, welcher mit Hydrazinhydrat das Hydrazid einer
m vierbasischen Säure lieferte. Die Gewinnung einer normalen
ischen Säure durch Verkettung von Asparaginsäureestern scheint
sem Wege nicht erreicht werden zu können. *Hippurylasparagin-*
$_6H_5CO-NHCH_2CO-NH(CHCOOH)(CH_2COOH)$, stark licht-
de, derbe Prismen aus W., unl. in Ä., Bzl., schwer l. in kaltem
A., Smp. 191°. *Ag-Salz*, mikroskopische Kügelchen. *Ba-Salz*,
elbliches Pulver, sll. in W., schwer l. in A. *Diammoniumsalz*,
flockiger Niederschlag, ll. in W., schwer l. in A., Smp. 168 bis
Cu-Salz, schöne, blätterige, durchsichtige, tiefblaue, beim Trock-
durchsichtig und grün werdende, 3 Moll. Kristallw. enthaltende
ate. *Äthylester*, weißes Pulver, sll. in A. und Bzl., schwer l. in
p. 92°. *Methylester*, weiße Masse, ll. in A. und Bzl., Smp. 136
°. *Hippurylasparaginsäurehydrazid*, $C_6H_5CO-NHCH_2CONH$
$NHNH_2)(CH_2CONHNH_2)$, aus dem Methylester mit Hydrazin-
weiße, mit A. stark aufquellende Masse, ll. in sd. W., schwer l.
m W., unl. in Ä. und Bzl., Smp. 213,5°. *Benzalhippurylaspara-
ehydrazid*, mittels Benzaldehyds, weißes, schaumiges Prod.,
l. in W., A., Ä., Smp. 204°. *o-Oxybenzalhippurylasparaginsäure-
d*, mittels Salicylaldehyds, voluminöser, schwach rötlich gefärbter
chlag, schwer l. in W. und A., unl. in Ä. und Bzl., Smp. 209°.
ippurylasparaginsäurehydrazid, ll. in W. und sd. A., unl. in Ä.
l., Smp. 183° unter Zers. *Salzsaures Hippurylasparaginsäure-
d*, weiße, bei 125° sich zers. Masse, ll. in W., schwer l. in A., unl.
d Bzl. *Benzoylhippurylasparaginsäurehydrazid*, mittels Benzoyl-
, weißes, flockiges Prod., schwer l. in W. und A., unl. in Ä. und
p. 228°. *Hippurylasparaginsäureazid*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NH$
$-N_3)(CH_2CO-N_3)$, flockige Masse, ll. in A., schwer l. in Ä., unl.
Smp. ungefähr 76°. *Urethanverb.*, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NH$
$HCOOC_2H_5)(CH_2NHCOOC_2H_5)$, aus dem Azid mit A., volumi-
weißer Körper, ll. in A., schwerl. in Ä. und Bzl., unl. in W., Smp.
ers. sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hippursäure, Triamino-
zw. Amidoacetaldehyd, NH_3 und CO_2. *Hippurylasparaginsäure-*
$C_6H_5CO-NHCH_2CO-NH(CHCONH_2)(CH_2CONH_2)$, aus dem
it NH_3, weiße, perlmutterglänzende Blättchen, ll. in kaltem W.
A., schwerl. in kaltem A., Smp. 223° unter Zers. *Anilinverb.*,
$O-NHCH_2CO-NH(CHCONHC_6H_5)(CH_2NHCONHC_6H_5)$,
, weißes Pulver, sehr schwer l. in W., leichter in A., unl. in
. 218 bis 220° unter Zers., spaltet sich beim Erhitzen mit konz.
geschlossenen Rohre in Benzoësäure, Hippursäure und α,β-Di-
ropionsäure, Anilin und CO_2. *p-Toluidinverb.*, schwer l. in A.,
und W., Smp. 216°. *Hippurylasparagylasparaginsäure-Äthylester*,

$C_6H_5CO-NHCH_2CO-NH[CHCO-NH(CHCOOC_2H_5)(CH_2COO$

$CO-NH(CHCOOC_2H_5)(CH_2COOC_2H_5)].N_3H$?, aus Hippury säureazid und Asparaginsäureester, enthält Stickstoffwassers lockeres, weißes Pulver, ll. in sd. A. und W., der Smp. wurde 150° gefunden. *Hippurylasparagylasparaginsäure*, farblo scheinende, glänzende Masse, ll. in W. und A., unl. in Ä., 100° unter Zers. *Ag-Salz*, voluminöser, weißer Niederschlag gegen 173°. *Ba-Salz*, eigentümlich gequollene Masse, sll. in A. *Pb-Salz*, weißes Pulver, schwer l. in kaltem, leichter sehr schwer l. in A. *Hippurylasparagylasparaginsäurehydra* Pulver, Smp. 176° unter Zers. *Benzalhippurylasparagylaspa hydrazid*, mittels Benzaldehyds, weiße, flockige Masse, sehr A. und Ä., zers. sich oberhalb 150°. *Hippurylasparagylaspa*

hydraziazid, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NH[CHCO-NH(CH-CO$

$NH)][CH_2CONH(CHCON_3)(CH_2CONH)]$, aus dem Hydrazid

weiße, flockige Verb., ll. in A., schwer l. in W., unl. in Ä. *asparagylasparaginsäurehydrazianilid*, aus dem Hydraziazid schwer l. in sd. A. und W., unl. in Ä., zers. sich gegen 147°. aus Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid und Asparagi wurde noch nicht näher untersucht, aber durch Behandeln azinhydrat in das *Hippuryldiasparagylasparaginsäurehydr* übergeführt. Dasselbe ist ll. in W., fast unl. in A. und schm *Benzalhippuryldiasparagylasparaginsäurehydrazihydrazid*, m aldehyds, lockeres Pulver, Smp. ungefähr 190° unter Zers.

asparagylglycinäthylester, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NH(CHC$

$COOC_2H_5)(CH_2CO-NHCH_2COOC_2H_5)$, aus Hippurylaspa azid und Glycocollester, Smp. 195°. *Hippurylglycinäthyleste* $-NHCH_2CO-NHCH_2COOC_2H_5$, aus Hippurazid und Gl feine Nädelchen, Smp. 117°.

Theodor Curtius und Otto Gumlich. Verkettung säuren. VII. Abhandlung: Kettenbildung zwischen Hipp β-Amino-α-oxypropionsäure und β-Aminobuttersäure [1]. Einw. von Hippurazid auf β-Amino-α-oxypropionsäure tritt de rest an die Hydroxylgruppe, und es entsteht *Hippuryl-α-ox propionsäure*. Die durch Einw. von Hippurazid auf β-Amino gewonnene *Hippuryl-β-aminobuttersäure* wurde in das Azid und dieses mit β-Aminobuttersäure wieder zu *Hippuryl-β-am β-aminobuttersäure* kondensiert. *α-Oxy-β-aminopropionsäu* $(CH_2NH_2)COOH$, Darst. nach dem Verfahren von G. Fi H. Leuchs [2]). *Hippuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure*, C_6H_5CO- $-O-CH(CH_2NH_2)COOH$, weiße, sternförmig angeordnete N A. und sd. W., schwer l. in kaltem W., unl. in Ä. und Bzl., *NH_4-Salz*, weiße Warzen. *Ag-Salz*, körnige, lichtempfindl

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 195—223. — [2]) Ber. 35, 3794.

ter, feine Nadeln, ll. in A., Ä. und W., unl. in Ligroin, Smp. 96°.
nobuttersäure, $NH_2-CH(CH_3)CH_2COOH$, Darst. nach den An-
von Engel[1]), äußerst hygroskopische, weiße Kristallmasse, Smp.
Hippuryl-β-aminobuttersäure, $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)$
)OH, zu Büscheln vereinigte, kurze Nadeln, ll. in A., schwer l. in
st unl. in Ä. und Bzl., Smp. 122°. *NH_4-Salz*, weiße Schuppen.
z, lange, zu Bündeln vereinigte, lichtempfindliche Nadeln. *Methyl-*
arblose Nadeln, ll. in A., schwer l. in W., fast unl. in Bzl., unl.
Smp. 104°. *Äthylester*, farblose, zu Büscheln vereinigte Nädelchen,
., schwer l. in W., fast unl. in Ä. und Bzl., Smp. 80°. *Hippuryl-*
nobuttersäurehydrazid, aus dem Äthylester mit Hydrazinhydrat,
e, büschelförmig angeordnete, lange Nadeln, schwer l. in kaltem
W., ll. in sd. A. und W., sehr wl. in Äther und Bzl., Smp. 188°.
hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, mittels Benzaldehyds, kör-
asse, schwer l. in A., unl. in Ä., Bzl. und W., Smp. 154°. *Oxy-*
ippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid, mittels Salicylaldehyds,
nde Blättchen, ll. in sd. A., schwer l. in kaltem A., unl. in Ä. und
np. 186°. *Acetonhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid*, weiße,
nde Blättchen, ll. in A., unl. in Ä. und Bzl., Smp. 145°. *Hippuryl-*
nobuttersäurehydrazinacetessigester, ll. in A., etwas l. in Bzl., unl.
Smp. 142°. *s-sec-Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid*, $[C_6H_5CO$
$H_2CO-NHCH(CH_3)CH_2CO-NH][C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH$
$CH_2CO-NH]$, durch Kochen des Hydrazids in alkoh. Lsg. mit J,
Blättchen, fast unl. in A. und W., Smp. 264°. *Salzsaures Hippuryl-*
obuttersäurehydrazid, flockige Masse, äußerst ll. in W., Smp. 188°
Zers. *Hippuryl-β-aminobuttersäureazid*, aus dem salzsauren Hydr-
it $NaNO_2$, sehr feines, weißes, lockeres Pulver, ziemlich ll. in Bzl.,
l. in Ä., zers. sich bei 73°. *Hippuryl-β-aminobuttersäureanilid*,
m Azid in Benzollsg. mit Anilin, ll. in A., kaum l. in Bzl. und W.,
Ä., Smp. 206°. *Hippuryl-β-aminobuttersäureamid*, aus dem Azid
zollsg. mit NH_3, weiße Blättchen, unl. in Ä. und Bzl., schwer l. in
, ll. in sd. A., Smp. 173°. *Harnstoffverb.*, $[C_6H_5CO-NHCH_2CO$
$H(CH_3)CH_2NH-, C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)CH_2NH-]CO$,
Kochen des Azids mit W., kleine, zu dichten Rosetten ver-
, farblose Nadeln, fast unl. in kaltem A. und W., schwer l. in
und W., unl. in Ä. und Bzl., Smp. 157°. *Methylurethanverb.*,
$O-NHCH_2CO-NHCH(CH_3)CH_2NHCOOCH_3$, aus dem Azid
thyl-A., farblose Nädelchen, ll. in A., ziemlich l. in W., ziemlich
l. in Bzl., unl. in Ä., Smp. 151°. *Äthylurethanverb.*, aus dem
nit Äthyl-A., farblose, zu Rosetten vereinigte, lange Nadeln,
51°, spaltet sich beim Erhitzen mit konz. HCl im geschlossenen
in Benzoësäure, Glycocoll, Propylendiamin, CO_2 und Äthyl-A.
urethanverb., aus dem Azid mit Benzyl-A., farblose Nadeln, Smp.
s 153°. *Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäure*, C_6H_5CO
$H_2CO-NHCH(CH_3)CH_2CO-NHCH(CH_3)CH_2COOH$, aus dem
ren Hippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid mit β-Aminobutter-
in alkalischer Lsg., weiße Blättchen, ll. in A. und W., fast unl.

Bull. soc. chim. [2] 50, 102; JB. f. 1888, S. 1782 f.

in Ä. und Bzl., Smp. 147°. *NH_4-Salz*, weiße Kristallmasse. kleine, farblose, wenig lichtempfindliche Nadeln. *Äthylester*, we chen, ll. in A. und sd. W., schwer l. in kaltem W., unl. in Ä. Smp. 103°. *Hippuryl-β-aminobutyryl-β-aminobuttersäurehydr* dem Äthylester mit Hydrazinhydrat, weiße Blättchen, ll. in W l. in A., unl. in Ä. und Bzl., Sdp. 194°. *HCl-Salz*, voluminöse Masse, Smp. 194°. *Hippuryl-β-butyryl-β-aminobuttersäureazid*, salzsauren Hydrazid mit $NaNO_2$, sehr feines, lockeres, gelbl Pulver, ll. in Ä. und Bzl., zers. sich bei 78°.

Theodor Curtius und Ernst Müller. Verkettung vo säuren. VIII. Abhandlung: Über Hippuryl-γ-aminobutters Hippuryl-β-phenyl-α-alanin [1]). — Vff. stellten aus Hippur γ-Aminobuttersäure die *Hippuryl-γ-aminobuttersäure* und aus azid und β-Phenyl-α-alanin (β-Phenyl-α-aminopropionsäure) das *β-phenyl-α-alanin* dar. Das aus diesem gewonnene Azid mit ei teren Mol. β-Phenyl-α-alanin zu kondensieren, wurde bis j nicht versucht. *Hippuryl-γ-aminobuttersäure*, C_6H_5CO-NH $-NHCH_2CH_2CH_2COOH$, feine Nadeln, ll. in A., schwer l. in unl. in Ä. und Bzl., Smp. 176°. *NH_4-Salz*, farblose Kristalle, bis 162°. *Ag-Salz*, flockiger, lichtbeständiger Niederschlag. farblose Nädelchen, ll. in A., schwer l. in W., sehr wl. in A. Smp. 94°. *Hippuryl-γ-aminobuttersäurehydrazid*, aus dem mit Hydrazinhydrat, farblose, mikrokristallinische Täfelchen, bis 167° unter Zers. *Hippuryl-β-phenyl-α-alanin* (*Hippuryl-α-amidopropionsäure*), $C_6H_5CO-NHCH_2CO-NHCH(CH_2C_6H$ weiße, rosettenförmig angeordnete Nadeln, ziemlich ll. in A. u sehr schwer l. in kaltem W., unl. in Ä. und Bzl., Smp. 172°. körnige Masse. *Äthylester*, farblose Nadeln, ll. in A. und sd. W l. in kaltem Wasser, unl. in Ä., Smp. 98°. *Hippuryl-β-phenyl-hydrazid*, aus dem Äthylester mit Hydrazinhydrat, farblose, st angeordnete lange Nadeln, schwer l. in kaltem A. und W., ll. und W., fast unl. in Ä. und Bzl., Smp. 183°. *Benzalhippuryl-α-alaninhydrazid*, mittels Benzaldehyds, flockiger, weißer Nie l. in sd. A., Smp. 158°. *Salzsaures Hippuryl-β-phenyl-α-alanin* äußerst ll. in W., Smp. 186° unter Zers. *Hippuryl-β-phenyl-azid*, aus dem salzsauren Hydrazid mit $NaNO_2$, feines, weiße l. in Ä. und Bzl., zers. sich bei 70°.

Theodor Curtius und Wolfgang Lenhard. Verket Amidosäuren. IX. Abhandlung: Über das Verhalten der Säur Harnstoff und über die Einwirkung von Phenylcarbaminsäur Glycocoll [2]). — Nach den Versuchen der Vff. läßt sich aus H und Harnstoff ein Hippurylharnstoff nicht erhalten, wie er v tius [3]) durch Zusammenschmelzen von Hippursäureester und gewonnen wurde. Ebensowenig gelang es, das Phenylcarbamin mit Harnstoff zu kombinieren, woraus hervorgeht, daß Säur sich wahrscheinlich überhaupt nicht mit Hilfe der Säureazide stoff oder Harnstoffderivate einführen lassen. Durch Vereini

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 223—229. — [2]) Daselbst, S. 230—262. 16, 757; JB. f. 1883, S. 1041.

ylcarbaminsäureazid mit Glycocoll erhielten Vff. die schon von [1]) als Phenylureïdoessigsäure beschriebene *Phenylcarbaminamido-äure*, aus deren Azid durch Vereinigung mit Glycocollester die *ylcarbaminglycylamidoessigsäure* gewonnen wurde, die ihrerseits r durch Überführung in das Azid und Kondensation mit Glycoter in die *Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure* umgewandelt e. *Dibenzaminodioxytetrol* [2]), $C_6H_5CO-NH(CH-CO)(CO-CHNH$ $C_6H_5)$, aus Hippurazid und Harnstoff in alkalischer Lsg., schöne, ch gelblich gefärbte, zu Rosetten vereinigte Nädelchen, Smp. 137,5°. *ylcarbaminamidoessigsäure*, $C_6H_5NHCO-NHCH_2COOH$, kleinger, weißer Niederschlag. *Methylester*, schöne, wohlausgebildete, se Säulen, ll. in Methyl-A., Äthyl-A., Bzl. und Chlf., Smp. 143°. *ylcarbaminamidoessigsäurehydrazid*, aus dem Methylester mit Hydrydrat, lange, schmale, zu Rosetten vereinigte Nadeln, ll. in sd. A. W., schwer l. in kaltem W., Smp. 186,5°. *HCl-Salz*, farblose allkörnchen, Smp. 191° unter Zers. *Benzalphenylcarbaminamido-äurehydrazid*, mittels Benzaldehyds, kleine, farblose, glänzende Blätt- Smp. 227° unter Zers. *Phenylcarbaminamidoessigsäureazid*, aus salzsauren Hydrazid mit $NaNO_2$, feine, dicht zusammengebackene, änzende Nadeln, ziemlich ll. in absolutem A., schwerer in Ä., Smp. nter Zers. *Phenylcarbaminamidoessigsäureamid*, aus dem Azid mit sehr schöne, farblose, radial angeordnete Nadeln, ll. in absolutem d sd. W., unl. in Bzl. und Chlf., Smp. 201°. *Phenylcarbaminamido-äureanilid*, kleine, farblose Nädelchen, ll. in w. absolutem A., fast n w. W., Bzl. und Chlf., Smp. 214°. *Phenylcarbaminamidoessig-nitrosoanilid*, $C_6H_5NHCO-NHCH_2CO-N(NO)C_6H_5$, aus dem l in Eisessiglsg. mit HNO_2, gelbliches Pulver, Smp. 131° unter *Phenylcarbaminamidoessigsäure-p-toluid*, farblose Nädelchen, ll. l. absoluten A., fast unl. in W., Bzl. und Chlf., Smp. 229°. *luylendiaminverb.*, $C_6H_5NHCO-NHCH_2CO.NHC_6H_3(-CH_3,-NH_2)$, farblose, verfilzte Nädelchen, ll. in w. absoluten A., fast unl. in W., nd Chlf., Smp. 193°. *Phenylcarbaminamidoessigsäurephenylhydrazid*, neterlange, silberglänzende, lanzettförmige Blättchen aus absolutem ast unl. in W., Bzl. und Chlf., Smp. 227°. *Äthylurethanverb.*, $NHCO-NHCH_2NHCOOC_2H_5$, aus dem Azid mit Äthyl-A., skopisch kleine, farblose Nädelchen, ll. in sd. Aceton, schwerer in fast unl. in W., Bzl. und Ligroin, Smp. 190°, zers. sich beim n mit verd. H_2SO_4 in Formaldehyd, Anilin, CO_2 und NH_3. *ylurethanverb.*, $C_6H_5NHCO-NHCH_2NHCOOCH_2C_6H_5$, aus dem mit Benzyl-A., mikroskopisch kleine, filzige Nädelchen, ll. in sd. nl. in Ä., Bzl., Chlf. und W., Smp. 204°. *Phenylcarbaminglycyl-essigsäure-Äthylester*, $C_6H_5NHCO-NHCH_2CO-NHCH_2COOC_2H_5$, em Azid mit Glycocollester, feine, farblose, fettglänzende Blättchen, absolutem A., ziemlich l. in sd. Chlf., fast unl. in W. und Bzl., 165°. *Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure*, feine, zu Kugeln vere Nädelchen, sll. in Aceton, ll. in sd. A. und W., fast unl. in Chlf.

---

[1]) Ber. 27, 975; JB. f. 1894, S. 1174 f. — [2]) Siehe Rügheimer. Ber. 21, JB. f. 1888, S. 1467 f.

und Bzl., Smp. 176°. *Ag-Salz*, rötlichgelbe, lichtempfindliche N *Phenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid*, aus dem Äthy Hydrazinhydrat, kleine, farblose Blättchen, ll. in verd. A. ur schwer l. in absolutem A., Bzl. und Chlf., Smp. 206° unter Ze *Salz*, feines, schneeweißes Pulver, Smp. 200° unter Zers. *Ben carbaminglycylamidoessigsäurehydrazid*, mittels Benzaldehyds flockiger Niederschlag, fast unl. in W., Smp. gegen 243° u *Acetonphenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid*, feines Kr wl. in sd. W., unl. in A., Bzl. und Chlf., Smp. 234° unter Zers *carbaminglycylamidoessigsäureazid*, aus dem salzsauren Hyd $NaNO_2$, spröde, durchsichtige Masse, Smp. 108° unter Gasentw *carbaminglycylamidoessigsäurephenylhydrazid*, feine, silberglänze chen, fast unl. in Bzl. und Chlf., Smp. 139° unter Zers. *Har* $C_6H_5NHCO-NHCH_2CO-NHCH_2NHCONHC_6H_5$, aus dem Anilin, weiße, körnige Masse, sehr schwer l. in sd. W., Bzl. Smp. 222° unter Zers., zers. sich beim Kochen mit verd. Formaldehyd, Glycin, Anilin, CO_2 und NH_3. *Methylur* $C_6H_5NHCO-NHCH_2CO-NHCH_2NHCOOCH_3$, aus dem Methyl-A., kleisterartige, bläulich schimmernde Masse, Smp. 2 Zers., zers. sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 unter Bil Harnstoff, Formaldehyd und CO_2. *Phenylcarbaminbisglycyla säure-Äthylester*, $C_6H_5NHCO-(NHCH_2CO)_2-NHCH_2COOC$ dem Azid mit Glycocollester, kleine, silberglänzende Blättchen, unter Zers. *Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure*, winzig kl Trocknen zu einem weißen Kristallpulver zerfallende Blättch der Blättchen 194°, des Pulvers 184°. *Phenylcarbaminbisgly essigsäurehydrazid*, aus dem Äthylester mit Hydrazinhydra radial angeordnete Blättchen, ziemlich schwer l. in A. und W Bzl. und Chlf., Smp. 241° unter Zers. *HCl-Salz*, weißes Pul W., Smp. 215° unter Zers. *Benzalphenylcarbaminbisglycyla säurehydrazid*, mittels Benzaldehyds, feines, weißes Pulver, Ä., Bzl., Chlf. und W., Smp. 247,5°. *Phenylcarbaminbisglycyla säureazid*, aus dem salzsauren Hydrazid mit $NaNO_2$, weiße, Masse, Smp. 160 bis 170°. *Urethanverb.*, $C_6H_5NHCO-(NH$ $-NHCH_2NHCOOC_2H_5$, aus dem Azid mit A., bläulich schi stärkekleisterähnliche, gallertige Masse, fast unl. in W., A., Smp. 244° unter Zers.

Th. Curtius und A. Benrath. Über Benzoylpentagly essigsäure (γ-Säure[1]). — Bei Einw. von Benzoylchlorid auf silber bildet sich neben „Hippurylamidoessigsäure" die sog. der die Zus. $C_{10}H_{12}N_3O_4$ zuerteilt wurde und die sehr schön d reaktion zeigt. Die Säure wurde später durch Zusammenschm Hippursäureester mit Glycocoll erhalten. Vff. haben gefunde Säure die Zus. $C_{19}H_{24}N_6O_8$ besitzt und *Benzoylpentaglycylamido* $C_6H_5CO(NH.CH_2CO)_5NH.CH_2.CO_2H$, ist, und zwar identisc von Wüstenfeld[3]) synthetisch dargestellten Säure. Diese S Hippursäureester und Glycocollsilber bei 190° gewonnen, schr

[1]) Ber. 37, 1279—1284. — [2]) Curtius, J. pr. Chem. [2] 2 f. 1881, S. 769. — [3]) Ber. 35, 3226.

35°, zerfällt, mit HCl auf 100° erhitzt, in Benzoësäure und Glyco- *Ag-Salz*, $C_{19}H_{23}O_8N_6Ag$. *Äthylester*, Smp. 263°. Aus den Mutter- n der *γ-Säure* wurde die von Wüstenfeld beschriebene *Benzoyl- cylamidoessigsäure*, Smp. 233°, isoliert. *Ht.*

Frederick Daniel Chattaway. Dibenzoylchlorimid [1]). — Vf. darauf hin, daß die von Stieglitz und Earle [2]) beschriebene Darst. *iacylchlorimide* ihm schon früher [3]) gelungen ist. Während Stieg- nd Earle behaupten, daß bei ihrer Darst. die Ggw. von W. völlig schließen sei, fand Vf., daß ihre Darst. in Ggw. von W. leicht ge- Der Smp. des *Dibenzoylchlorimids* liegt bei 89° und nicht bei 86°, tieglitz und Earle angeben. In Berührung mit W. werden die lchlorimide, besonders in der Wärme, leicht zu Diacylimiden und hydrolysiert, die Rk. läßt sich aber auch umkehren. *Wt.*

W. Lossen in Königsberg i. Pr. Verfahren zur Chlorierung der esäure. [D. R.-P. Nr. 146174 [4]). — Man erhält die *o-Chlorbenzoë-* in technisch verwertbaren Mengen, wenn man die Benzoësäure lkali und Chlor in mol. Verhältnis oder mit Hypochlorit bei einer icht übersteigenden Temperatur behandelt. *Oett.*

Julius Berend Cohen und Henry Stanley Raper. Die Be- ng zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität. II. Die ung der Menthylester der isomeren Chlorbrombenzoësäuren [5]). — Untersuchung der Beziehung zwischen der Stellungsisomerie und ptischen Aktivität ergab bei den Menthylestern der *isomeren Chlor- benzoësäuren* Resultate, die mit den von Cohen und Briggs [6]) bei Menthylestern der isomeren Dichlorbenzoësäuren gefundenen gut einstimmten. Es zeigte sich auch hier, daß das Halogen den größten uß auf die Herabminderung der spez. Drehung ausübt, wenn es im lick auf die Menthylestergruppe in Orthostellung eintritt, den ge- ten, wenn beide Halogenatome sich in Metastellung befinden, woraus daß das Parahalogen eine Mittelstellung einnimmt. *2-Chlor-3- benzoësäure*, Smp. 165°. *2-Chlor-3-brombenzoësäure-Menthylester*, 31 bis 32°, $Sdp._{22}$ 237 bis 239°, $D.^{20} = 1,2582$, $[\alpha]_D^{20} = -46,18°$. *lor-2-brombenzoësäure*, Smp. 143 bis 144°. Daneben wurde noch zweite Säure in gut ausgebildeten Prismen vom Smp. 233 bis 235° ten, aber nicht näher untersucht. *3-Chlor-2-brombenzoësäure- hylester*, $Sdp._{14}$ 227 bis 229°, $D.^{20} = 1,2372$, $[\alpha]_D^{20} = -51,82°$. *lor-4-brombenzoësäure*, farblose Nadeln aus A., Smp. 166 bis 167°. *lor-4-brombenzoësäure-Menthylester*, $Sdp._{18}$ 224 bis 226°, $= 1,2683$, $[\alpha]_D^{20} = -54,57°$. *4-Chlor-2-brombenzoësäure*, farblose ln, Smp. 154 bis 155°. *4-Chlor-2-brombenzoësäure-Menthylester*, 221 bis 223°, $D.^{20} = 1,2723$, $[\alpha]_D^{20} = -58,70°$. *2-Chlor-5- benzoësäure*, sll. in A., Smp. 155 bis 156°. *2-Chlor-5-brombenzoë- -Menthylester*, Smp. 34 bis 35°, $Sdp._{20}$ 224°, $D.^{20} = 1,2764$, $= -50,91°$. *5-Chlor-2-brombenzoësäure*, sll. in A., Smp. 148 bis *5-Chlor-2-brombenzoësäure-Menthylester*, Smp. 36,5 bis 37,5°,

[1]) Chem. News **89**, 93. — [2]) Amer. Chem. J. **30**, 420; JB. f. 1903, 24f. — [3]) Chem. Soc. Proc. **18**, 165. — [4]) Patentbl. **25**, 1. — [5]) Chem. J. **85**, 1262—1271. — [6]) Daselbst **83**, 1213; JB. f. 1903, S. 1493.

$Sdp._{17}$ 221 bis 222°, $D.^{20} = 1{,}2677$, $[\alpha]_D^{20} = -55{,}68°$. *brombenzoësäure*, Nadeln, sll. in A., Smp. 143 bis 144°. *brombenzoësäure-Menthylester*, Smp. 144 bis 145°, $[\alpha]_D^{20}$ = Benzollsg.). *3-Chlor-4-brombenzoësäure*, Smp. 218°. *3- benzoësäure-Menthylester*, Smp. 46 bis 47°, $Sdp._{18}$ 225 = 1,2866, $[\alpha]_D^{20} = -55{,}67°$. *4-Chlor-3-brombenzoësäu* A., Smp. 214°. *4-Chlor-3-brombenzoësäure-Menthylester* 36°, $Sdp._{10}$ 223 bis 225°, $D.^{20} = 1{,}2854$, $[\alpha]_D^{20} = -59,$ *5-brombenzoësäure*, Sdp. 189 bis 190°. *3-Chlor-5-br Menthylester*, $Sdp._{21}$ 226 bis 228°, $D.^{20} = 1{,}2444$, $[\alpha]_D^{20} = -$

Julius Berend Cohen und Henry Stanley Ra ziehung zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktiv spezifische Drehung der Menthylester der isomeren Jodbenz Die Untersuchung der Menthylester der isomeren Jodbenz folgende Resultate: *o-Jodbenzoësäure*, Smp. 162 bis 163° *säure-Menthylester*, $C_{17}H_{23}JO_2$, farblose, dicke, bei der I Fl., $D.^{20} = 1{,}375$, $[\alpha]_D^{20} = -63{,}72°$. *m-Jodbenzoësäure*, 188°. *m-Jodbenzoësäure-Menthylester*, dicke, schwach ber $D.^{20} = 1{,}360$, $[\alpha]_D^{20} = -60{,}75°$. *p-Jodbenzoësäure*, Smp *benzoësäure-Menthylester*, dicke Fl., $D.^{20} = 1{,}311$, $[\alpha]_D^{20} = -$

Villiers, Magnier de la Source, Roques und F Nachweise des Saccharins in Getränken [2]). — Die durch dampfen von A. befreite Fl. wird in schwach saurer Lsg Zusatz von etwas Essigsäure mit neutralem Pb-Acetat ge schüssige Pb-Salz durch Sulfate oder Phosphate entfernt Filtrat 3 mal mit je dem halben Vol. der Fl. Bzl. ausgesch Benzollsg. mit $FeCl_3$ auf Salicylsäure geprüft. Dann wir dest., der Rückstand mit 10 ccm 10%iger H_2SO_4 ver $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rötung oxydiert, wodurch al Typus der Salicylsäure zers. werden, während das *Saccharin* bleibt. Die Fl. wird wieder 3 mal mit Bzl. extrahiert, eingedampft, der Rückstand mit 2 ccm kaltem W. aufg Lsg. in einem Reagenzglase mit 2 ccm reiner NaOH zu bracht, die Masse 3 Min. in einem Pb-Bade auf 270° er verd. H_2SO_4 gelöst, mit Bzl. ausgeschüttelt und in die wieder die Salicylsäurerk. angestellt. *Saccharin* wird bei prozeß nicht verändert oder ausgeschieden.

F. Gigli. Über eine neue lösliche Saccharinverbin weist darauf hin, daß die im Handel unter dem Name *banane*" vorkommende sirupöse Fl. 54 Proz. Saccharin e mit einer Base, welche ihrem Verhalten nach Ähnlich Pyridin zeigt.

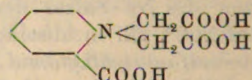
F. Sachs, F. von Wolff und A. Ludwig. Di magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Sa Während Sachs und Ludwig [5]) gefunden hatten, daß

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1271—1274. — [2]) Revue générale de appl. 7, 144—152; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1457—1458. — [3]) C 1048. — [4]) Ber. 37, 3252—3268. — [5]) Daselbst, S. 385.

iumorganischer Verbb. auf alkylierte Phtalimide aus gleichen er Komponenten Derivate des Isoindolinons entstehen, weisen h, daß bei Saccharinabkömmlingen stets 1 Mol. des Imids mit der Mg-Verb. in Rk. tritt. Das hierbei zunächst entstehende nsprod. gibt bei der Zers. mit Säuren eine Verb., welche gleich-ertiärer A. und Sulfamid eines primären Amins ist. Die von n. auf solche Weise dargestellten Verbb. erwiesen sich als Sulf-ll. in verd. Alkalien, gaben die für tertiäre AA. charakteristische Denigès mit $HgSO_4$ und H_2SO_4, und lösten sich, wenn Phenyl-iumbromid als eine Komponente angewendet wurde, als Derivate riphenylcarbinols mit intensiv roter Farbe in konz. H_2SO_4. Sie endlich die Eigenschaft, sehr leicht 1 Mol. W. zu verlieren, ie dabei in Derivate des Benzylsultams übergehen, aus welchen Stickstoffrest entfernen läßt, wobei man dann zu Abkömmlingen zylsultons gelangt. *Äthylsaccharin*, $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_2H_5$, 3stündiges Erhitzen des Na-Salzes des Saccharins mit C_2H_5J hlossenen Rohr auf 200°, sll. in absolutem Ä., Smp. 93 bis 94°. *ylphenylcarbinol-o-sulfosäureäthylamid*, $C_6H_4[-C(CH_3)_2-OH,$ $NH-C_2H_5]$, aus Äthylsaccharin und Magnesiummethylbromid, veiße, monokline Kristalle, Smp. 109 bis 110°, gibt beim Behan-t konz. H_2SO_4 einen wahrscheinlich das Sultam, $C_6H_4[-C(CH_3)_2-,$ NC_2H_5, darstellenden Körper, große, weiße Blättchen, Smp. 40°. *ylbenzylsulton*, $C_6H_4[-C(CH_3)_2-, -SO_2-]O$, durch 7stündiges Er-der Dimethylverb. des Äthylsaccharins mit rauchender HCl im ssenen Rohr auf 150°, kleine, weiße Prismen, Smp. 106 bis 107°. *phenylcarbinol-o-sulfosäureäthylamid*, $C_6H_4[-C(C_2H_5)_2-OH, -SO_2$ $C_2H_5]$, aus Äthylsaccharin und Magnesiumäthylbromid, pracht-roße, monokline Kristalle, Smp. 99 bis 100°. *C-Diäthyl-N-äthyl-ultam*, $C_6H_4[-C(C_2H_5)_2-, -SO_2-]N-C_2H_5$, aus der Diäthylverb. nz. H_2SO_4, weiße Verb., Smp. 140 bis 150°. *Diäthylbenzylsulton*, $C(C_2H_5)_2-, -SO_2-]O$, durch 15- bis 20stündiges Erhitzen der verb. mit HCl im geschlossenen Rohr auf 120°, weiße, durch-, unregelmäßige, lange, federförmige Kristalle, Smp. 91°. *Diiso-henylcarbinol-o-sulfosäureäthylamid*, $C_6H_4[-C(C_3H_7)_2-OH, -SO_2$ $C_2H_5]$, kleine Nadeln, Smp. 117 bis 118°. *Diisoamylphenyl-l-o-sulfosäureäthylamid*, $C_6H_4[-C(C_5H_{11})_2-OH, -SO_2-NH-C_2H_5]$, lache, schlecht ausgebildete Prismen, Smp. 66 bis 67°. *Triphenyl-l-o-sulfosäureäthylamid*, $C_6H_4[-C(C_6H_5)_2-OH, -SO_2-NH-C_2H_5]$, weiße Kristalle, Smp. 184 bis 185°. *C-Diphenyl-N-äthylbenzyl-* $C_6H_4[-C(C_6H_5)_2-, -SO_2-]NC_2H_5$, aus der Triphenylverb. mit H_2SO_4, weißes, kristallinisches Prod., Smp. 155 bis 165°. *C-Di-phenyl-N-äthylbenzylsultam*, $C_6H_4[-C(C_6H_4-NO_2)_2-, -SO_2-]NC_2H_5$, Nitrierung der Triphenylverb., gelbe, kristallinische Verb., Smp. 230°. *C-Diaminodiphenyl-N-äthylbenzylsultam*, $C_6H_4[-C(C_6H_4$ $-, -SO_2-]NC_2H_5$, durch Red. der Nitroverb. mit $SnCl_2$, kleine, sgebildete Rhomboëder, unl. in W. und A., schm. noch nicht bei *Dimethylphenylcarbinol-o-sulfosäuremethylamid*. $C_6H_4[-C(CH_3)_2$ $SO_2NHCH_3]$, lange, dünne, vierseitige, monokline Prismen, Smp. 106°. *Diäthylphenylcarbinol-o-sulfosäuremethylamid*, $C_6H_4[-C$ $OH, -SO_2NHCH_3]$, prachtvolle, große, durchsichtige, rhombische

Kristalle, Smp. 111 bis 112°. *Diisopropylphenylcarbinol-o-methylamid*, $C_6H_4[-C(C_3H_7)_2OH, -SO_2NHCH_3]$, schöne, Schuppen, Smp. 122 bis 123°. *Diisoamylphenylcarbinol-o-methylamid*, $C_6H_4[-C(C_5H_{11})_2OH, -SO_2NHCH_3]$, vierecki Smp. 81 bis 82°. *Triphenylcarbinol-o-sulfosäuremethylamid* $(C_6H_5)_2OH, -SO_2NHCH_3]$, regelmäßige, hexagonale Prism Smp. 194 bis 195°. *Diphenylbenzylsulton*, $C_6H_4[-C(C_6H_5)_2$- durch 10- bis 15stündiges Erhitzen der Triphenylverb. mit HCl im geschlossenen Rohr auf 150°, kristallinische, gla Smp. 210°.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsh Verfahren zur Überführung von Anthranilodiessigsäure in Pl o-carbonsäure bzw. Anthranilsäure. [D. R.-P. Nr. 149346][1]). der Darst. von Phenylglycin-o-carbonsäure aus Anthrani Monochloressigsäure als Nebenprod. entstehende *Anthranilod*



wird durch Einw. von Oxydationsmitteln ($KMnO_4$, MnO_2, in saurer, neutraler oder alkalischer Lsg. unter Abspaltung und CO_2 in *Phenylglycin-o-carbonsäure* übergeführt. Bei wei des Oxydationsmittels entsteht Anthranilsäure selbst.

Br. Pawlewski. Über die Beständigkeit der Anthran einige Derivate dieser Säure[2]). — Eine vollständige Zers. der *säure* im Sinne der Gleichung: $C_6H_4(NH_2)COOH = C_6H_5-$ erfolgt erst beim 1stündigen Erhitzen derselben auf 205 *N-Benzylanthranilsäure*, $C_6H_4-NH(CH_2C_6H_5)-COOH$, aus säure und Benzylchlorid in Toluollsg., dicke, unregelmäßi Smp. 174 bis 176°. *N-o-Nitrobenzylanthranilsäure*, C_6H_4-N $(NO_2)]-COOH$, aus Anthranilsäure und o-Nitrobenzylchlo goldgelbe Nadeln, ll. in Ammoniak und Alkalien, ziemlich l Chlf., unl. in Bzl. und Ligroin, Smp. 205 bis 206°. *N-p-* *anthranilsäure*, kleine Kügelchen, Smp. 208 bis 210°. *N-o-* *lidenanthranilsäure*, $C_6H_4(N=CH-C_6H_4-NO_2)COOH$, aus Ant und o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lsg., kleine, kurze, z Nadeln, ziemlich ll. in A., Chlf., Bzl., schwer l. in Ä., unl. ll. in Ammoniak, Alkalien und HCl, Smp. 167 bis 168°. *N* *benzylidenanthranilsäure*, Smp. 198 bis 200°. *N-Cinnamylide* *säure*, $C_6H_4(N=CH-CH=CH-C_6H_5)COOH$, aus Anthrani Zimtaldehyd, goldgelbe Täfelchen aus Toluol, Smp. 163 bis 16 *cylidenanthranilsäure*, $C_6H_4(N=CH-C_6H_4-OH)COOH$, aus Ant und Salicylaldehyd, hellrote, mikrokristallinische Verb., Smp. 2 *N-Vanillidenanthranilsäure*, $C_6H_4[N=CH-C_6H_3(OH)(OCH_3)]$ Anthranilsäure und Vanillin, kanariengelbe, amorphe Verb. bis 174°. Bezüglich der hier beschriebenen Verbb. ergibt si Einführung zusammengesetzter, aromatischer Reste in die N der Anthranilsäure der entstandenen Verb. einen chromophore

---

[1]) Patentbl. 25, 456. — [2]) Ber. 37, 592—596.

Dieser wird stärker, wenn alle beiden H-Atome ersetzt werden, nn auch der aromatische Rest auxochrome Gruppen, wie OH, O_2, enthält. *Wt.*

stav Heller. Über die Konstitution des Anthranils [1]. — Vf. ne Kontroverse [2] mit Bamberger [3] über die Formel des *ils* fort. *Wt.*

g. Bamberger. Über die Einwirkung von Dimethylsulfat ranil und o-Aminobenzaldehyd. Ein Beitrag zur Geschichte hranils. (IX. Mitteilung über Anthranil [4]). — Im Verfolg seiner chungen über das *Anthranil* [5] weist Vf. nach, daß der von er [6] unter dem Namen „*Methylanthranil*" beschriebene Körper isch von *o-Dimethylaminobenzaldehyd*, $C_6H_4[N(CH_3)_2]CHO$, *ethylaminobenzaldehyd*, $C_6H_4(NHCH_3)CHO$, und ganz wenig *benzaldehyd* ist. Er erhielt den o-Di- und den o-Monomethyl-nzaldehyd einmal durch Behandeln von Anthranil mit Dimethyl-nd ferner auch durch Methylierung des o-Aminobenzaldehyds. *ylaminobenzaldehyd*, hellgelbes Öl, ll. in den organischen Sol- schwer l. in W., Sdp.$_{11}$ 120°. *Hg-Verb.*, goldgelbe, seideglän- erfilzte Nadeln. *Pt-Doppelsalz*, isabellfarbige Nädelchen, Smp. 206°. *Au-Doppelsalz*, gelbe Nädelchen, Smp. 124 bis 125°. *oppelsalz*, farblose, glasglänzende Prismen, Smp. 226 bis 226,5°. *ylaminobenzaldehydsulfit*, $C_6H_4[N(CH_3)_2]CHO.H_2SO_3$, aus dem mit Bisulfitlsg., glasglänzende, farblose Prismen, Smp. 162°. *henylhydrazon*, kleine, kompakte, intensiv glasglänzende Pris- ponceauroter Farbe und sehr schwachem, hellviolettem Metall- r. *HCl-Salz des p-Nitrophenylhydrazons*, hellorangegelbe, seide- te Nadeln. *Phenylhydrazon*, mattglänzende, feine, schwach be Nädelchen, ll. in verd. HCl, Smp. 74 bis 74,5°. *o-Dimethyl-nzaldoxim*, weiße, seideglänzende Nadeln, ll. in A. und Bzl., in kaltem P.Ä. und W., Smp. 87 bis 87,2°. *o-Aldehydophenyl-lammoniumjodid*, $[CHO-C_6H_4N(CH_3)_3]J$, aus o-Dimethylamino-hyd und CH_3J, weiße, perlmutterglänzende Blättchen, sll. in nlich schwer l. in A., Smp. 163,5°. *o-Monomethylaminobenz-* hellgelbes, mit Dampf leicht flüchtiges Öl, ll. in den organischen en, ziemlich schwer l. in W., Sdp.$_{10}$ 112°, Sdp.$_{12}$ 113,5°. *$HgCl_2$-lz*, goldgelbe Nädelchen, Smp. etwa 141 bis 142°. *Pt-Doppel-*ttengelbe Nädelchen, Smp. 200 bis 201°. *Au-Doppelsalz*, hell-ristallinischer Niederschlag. *$SnCl_4$-Doppelsalz*, weiße Nadeln, 8 bis 209°. *Benzoylverb.*, weiße, glänzende Nadeln, sll. in A. , Smp. 78,5 bis 79°. *Phenylhydrazon*, schwach gelbliche, seide-le Nadeln, Smp. 124,5 bis 125,5°. *p-Nitrophenylhydrazon*, ordeauxrote, intensiv glänzende, grüngoldig schimmernde Nädel-np. 245 bis 246°. *Monomethylaminobenzaldoxim*, schneeweiße, nzende, etwas verfilzte Nädelchen, sll. in A. und Bzl., Smp. 50,5 *Anhydromethylaminobenzaldehyd*, $2[C_6H_4(NHCH_3)CHO]-H_2O$,

---

. pr. Chem. [2] **70**, 516—520. — [2]) Ann. Chem. **324**, 134; Ber. **36**, 8; JB. f. 1903, S. 1343, 1646. — [3]) Ber. **37**, 966; siehe nachstehendes — [4]) Ber. **37**, 966—990. — [5]) Ber. **34**, 3874, 4015; **35**, 1886, 3893; 829, 836, 1611, 2042, 3645; JB. f. 1903, S. 1340. — [6]) Ber. **36**, 4178; 03, S. 1343.

intensiv glänzende, stark lichtbrechende, ganz schwach g farblose Prismen, Smp. 139,5 bis 140°. Bei der Met o-Aminobenzaldehyds außerdem entstehendes *Kondens* schwach gelbliche, feine, mattglänzende Kriställchen, S 289,5°, entspricht annähernd der Formel $C_{23}H_{21}N_3O$.

P. Freundler. Über den Nachweis des Anthranil esters und über einige seiner Derivate[1]). — Vf. stellte d *Anthranilsäure-Methylesters*, $C_{14}H_{12}N_4O_9$, dar, schöne, ziemlich ll. in A., Smp. 103,5 bis 104°. Wegen sein eignet es sich aber nicht zum Nachweise des *Anthranils esters.* Dagegen kann hierzu aber das bei der Kond *Anthranilsäure-Methylester* mit Phenylisosulfocyanat ent schon von Mac Coy[2]) beschriebene *2-Thio-3-(N)-pheny hydrochinazolin*, $C_6H_4(-NH-C{=}S, -CO-N-C_6H_5)$, diene Zwecke wird der *Anthranilsäure-Methylester* verseift, die Anthranilsäure 3 bis 4 Stdn. mit Phenylisosulfocyanat Überschuß auf 100 bis 120° erhitzt, nach Zusatz von gekocht und das so gewonnene Prod. abgesaugt, bei 100 trocknet und gewogen. Vf. wies auf diese Weise nach, daß des *Anthranilsäure-Methylesters* nach dem Vorgange vo durch Erhitzen von Isatosäureanhydrid mit Methyl-A. im Rohre auf 150° 28 Proz. des Isatosäureanhydrids in *A Methylester* umgewandelt werden.

C. Thode. o-Amidobenzhydrazid und Abkömmling — Vf. stellte *o-Amidobenzhydrazid* und Derivate desselben *benzhydrazid*, $C_6H_4(-NH_2, -CONHNH_2)$, aus Isatosäure monokline Prismen aus absolutem A., kurze Nadeln aus A. und W., schwerer in Bzl. und Ä., Smp. 123°. *HCl-Salz* .HCl, $-CONHNH_2.HCl$), amorph. *Benzoisopyrazolon*, $-CO-)NH$, durch Erhitzen des Hydrazids auf 200°, sc Smp. 206°. *Cu-Doppelsalz*, $[C_6H_4(-NH-, -CO-)N]_2$.C grüne Nädelchen. *Benzal-o-amidobenzhydrazid*, $C_6H_4(-N$ $=CHC_6H_5)$, aus dem Hydrazid mit Benzaldehyd, fast farbl sll. in sd. A. und Bzl., schwerer in W. und Ligroin, Smp. *benzal-o-amidobenzhydrazid*, prismatische Tafeln, Smp. 18 entw. *Diacetonylamidobenzhydrazid*, $C_6H_4[-N{=}C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2$, aus dem Hydrazid mit Aceton, schöne Prismen A., ll. in A. und Bzl., schwer l. in Aceton, Smp. 244°. *o-amidobenzhydrazid*, $C_6H_4[-NH_2, -CONHN{=}C(CH_3)(C_6$ tische Platten aus absolutem A., ziemlich ll. in sd. A. und in Ä., sehr schwer l. in W., Smp. 165°. *Benzophenon-o-a azid*, $C_6H_4[-NH_2, -CONHN{=}C(C_6H_5)_2]$, Nadeln, ll. in k und sd. A. und Bzl., schwerer in Ä., fast unl. in W., Smp. 15

o-amidobenzhydrazid (Keto-2-amidodihydrochinazolin), C $-CO-N-NH_2)$, aus dem Hydrazid und Ameisensäure,

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 882—884. — [2]) Ber. **30**, 168 S. 2591 f. — [3]) J. pr. Chem. [2] **36**, 374; JB. f. 1887, S. 2020 Chem. [2] **69**, 92—104.

Smp. 204°, kondensiert sich mit Benzaldehyd zu der *Verb.* C_6H_4 –CO–N–N=CHC_6H_5), Blättchen, ll. in A., schwer l. in Bzl. Smp. 129°, und mit Salicylaldehyd zu der *Verb.* C_6H_4[–N=CH, N=CHC_6H_4(OH)], feine Nadeln, ll. in A., wl. in Ä., Bzl. und 205°. *o-Amidobenzphenylhydrazid*, aus Isatosäure mit Phenyl-, schöne Prismen, Smp. 170°. *Methenyl-o-amidobenzphenyl-* *(1-Keto-2-phenylamidodihydrochinazolin)*, C_6H_4(–N=CH,–CO–N $_5$), schöne Prismen aus A., ll. in Bzl., schwer l. in Ä. und W., °. *Verb.* $C_7H_5N_3O$, aus o-Amidobenzhydrazid mit HNO_2, in Bzl. und W., erwies sich als identisch mit dem *Benzazimid*, =N, –CO–NH), von Weddige[1]). *Nitrosoverb. des o-Amidobenz-* *drazids*, C_6H_4[–NH_2, –CO–NH–N(NO)C_6H_5], zers. sich bei pufft beim schnellen Erhitzen und gibt beim Erhitzen mit A. . $C_{13}H_{12}N_2O$, feine Nädelchen, Smp. 206°. *Wt.*

st von Meyer. Erklärung[2]). — Vf. teilt mit, daß das von e[3]) untersuchte *o-Amidobenzhydrazid* schon früher Gegenstand ersuchung von H. Finger[4]) gewesen ist. *Wt.*

hard Willstaetter und Walter Kahn. Über einige aroma- taïne. (II. Mitteilung über Betaïne[5]). — Nachdem Will- r[6]) gezeigt hatte, daß die aliphatischen α-, β- und γ-Betaïne ezug auf ihre Veränderung beim Erhitzen verschieden ver- zeigen Vff., daß bei den aromatischen Betaïnen die relative des Carboxyls und der basischen Gruppe keinen Unterschied lten bedingt. Vff. stellten bei den Betaïnen aus Anthranil- d p-Aminobenzoësäure, sowie aus Phenylglycocoll die gleiche ung in isomere Ester fest, wie sie schon von Grieß[7]) bei dem er m-Trimethylaminobenzoësäure nachgewiesen ist. Bei der r Benzbetaïne ergaben sich folgende Unterschiede zwischen ylderivaten der Anthranilsäure und der m- und p-Aminoben- Während m- und p-Aminobenzoësäure die entsprechenden liefern, erhält man aus der Anthranilsäure nur die tertiäre n Gegensatz zu den Estern der m- und p-Dimethylamino- ure reagiert der Dimethylanthranilsäure-Methylester äußerst CH_3J. Bei der Esterifizierung mit Methylalkohol und HCl Dimethylanthranilsäure eine wesentlich geringere Ausbeute an die Monomethylanthranilsäure und die p-Dimethylaminobenzoë- Während sich freie Betaïnester sehr rasch intramolekular ver- ndet diese Hydrolyse bei dem o-Benzbetaïnester nur sehr lang- . *Monomethylanthranilsäure*, $C_8H_9NO_2$, bei der Methylierung ranilsäure mit 2 Moll. CH_3J, Smp. 179°, erwies sich als mit der von Lauth[8]) als Dimethylanthranilsäure bezeichneten ie von Lauth (l. c.) als Hydrojodid des Betaïns (Smp. 175°) an-

---

. pr. Chem. [2] **35**, 262; JB. f. 1887, S. 2006 f. — [2]) J. pr. Chem. 6. — [3]) Vgl. das vorangehende Ref. — [4]) J. pr. Chem. [2] **48**, 92; 3, S. 1279 f. — [5]) Ber. **37**, 401—417. — [6]) Ber. **35**, 584. — [7]) Ber. [8]) Bull. soc. chim. [3] **9**, 969; JB. f. 1893, S. 1276 ff.

gesprochene Verb. erwies sich als das *Hydrojodid der Di* *säure. Dimethylanthranilsäure-Methylester,* $C_6H_4[N(C$ schwach aromatisch riechendes Öl, sehr schwer l. in W., 161°, Sdp.$_{11,5}$ 130 bis 131°. *HJ-Salz*, $C_{10}H_{13}NO_2$.H Blättchen, ziemlich schwer l. in W., Smp. 163°. *Dimethy* $C_6H_4[N(CH_3)_2]COOH$, aus dem Ester durch Verseifen weiße Nadeln, ll. in W. und A., schwer l. in Ä., reagier schwach sauer, Smp. 70°. *Au-Doppelsalz,* $[C_9H_{11}NO_2]_2$. gelbe Prismen. *Jodmethylat des Dimethylanthranilsäureest* wasserfreie, farblose Prismen, in W. und A. in der Hitze schwer l., in Chlf. ziemlich ll., Smp. 153°. *Au-Doppelsal* *anthranilsäure-Methylesters,* $C_6H_4(COOCH_3)N(CH_3)_3$.Au Nadeln, in W. und A. in der Kälte schwer l., Smp. 135 b *methylaminobenzoësäure (Trimethylanthranilsäure, o-Be* $N(CH_3)_3CO{-}O$. $^1/_2H_2O$, durch Einw. von frisch gefäll auf das Trimethylanthranilsäureesterjodid, stark lichtb eckige Tafeln und kochsalzähnliche, terrassenförmige midale Aggregate, Smp. 224 und 227° im entwässerten sich beim Erhitzen im entwässerten Zustande auf 240 Dimethylanthranilsäure-Methylester um. *Au-Doppelsa* .$AuCl_4H$, feine, hellgelbe Nädelchen, Smp. 206° unter Z $C_{10}H_{13}NO_2$.HJ.H_2O, derbe, vierseitige Prismen mit Endflächen, Smp. 138°. *p-Trimethylaminobenzoësäure* (aus p-Aminobenzoësäure mit CH_3J und Ätzkali in kalte Lsg., enthält 1 Mol. W., Smp. 255°, geht beim Erhitze in den p-Dimethylaminobenzoësäure-Methylester, Smp. 1 *methylphenylglycocoll (Dimethylphenylbetaïn)*, $C_{10}H_{13}N$ beständige, kleine, durchsichtige, zu briefkouvertähnlic sich vereinigende Prismen aus absolutem A., Smp. 123 sich beim Erhitzen auf 170 bis 175° in den Methyl Methylester (Sdp.$_{10}$ 140 bis 141°) um. *Pikrat*, C_{16} Nädelchen, fast unl. in W. *Jodmethylat des Methylphe* *esters*, $C_{11}H_{14}NO_2J$, silberglänzende Blättchen, ll. in schwer l. in kaltem A., Smp. 98 bis 99°.

Richard Willstaetter und Walter Kahn. Übe aromatischer Betaïne gegen Natriumamalgam. (V. Betaïne [2]). — Wie Versuche mit den Acetobetaïnen, β-T betaïn, γ-Trimethylbutyrobetaïn und δ-Trimethylvalero erleiden die quaternären Derivate von Aminosäuren de der Einw. von Natriumamalgam keine Veränderung. dazu werden die 3 *Benzbetaïne* durch Natriumamalgam Trimethylamin und Benzoësäure gespalten. Ebensowen aliphatischen Betaïne wirkt Natriumamalgam auch auf e phenyliertes Acetobetaïn, z. B. auf das von Vffn. [3]) früh *Dimethylphenylglycocoll. Pt-Doppelsalz* desselben, $(C_{10}H_1$ + $C_{10}H_{13}NO_2$.H_2O, schöne Prismen mit trapezförmi

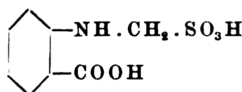
---

[1]) Siehe auch A. Michael und J. F. Wing, Amer. JB. f. 1885, S. 1452 f. — [2]) Ber. 37, 1858—1860. — [3]) Vgl. d Referat.

geist, zers. sich bei 164°. Im Gegensatz zu den Benzlen die aromatischen Aminosäuren mit primärer, sekunertiärer basischer Gruppe durch Natriumamalgam nicht 'ur die *Dimethylanthranilsäure* macht hiervon eine Aus-
Wt.

Ieyer. Über Diäthylanthranilsäure[1]). — Vf. fand, daß . von C_2H_5J auf Anthranilsäure nicht das HJ-Salz des anilsäurebetaïns, sondern das HJ-Salz der Diäthylanthranil- $-N(C_2H_5)_2$, $-COOH$], entsteht, und daß demnach auch th[2]) als das HJ-Salz des Trimethylanthranilsäurebetaïns e Verb. in Wirklichkeit das HJ-Salz der Dimethylanthranilie *Diäthylanthranilsäure* reagiert mit KOH und Phenolral, bildet demnach mit Basen keine Salze, ist gegen ssigsäureanhydrid indifferent und gibt mit Jodjodwasser- *Perjodid.* Die Dialkylanthranilsäuren sind hiernach als zu bezeichnen. *Diäthylanthranilsäure*, glänzende Kristalle, W., schwer l. in Ä. und Bzl., Smp. 120 bis 121° (unscharf). varzviolette Kriställchen. *HJ-Salz*, Smp. 160° unter Zers. np. 172° unter Zers. Beide Salze geben beim Behandeln Verbb. $C_6H_4[-COOK, -N(C_2H_5)_2 . HJ]$ und $C_6H_4[-COOK,$ $HCl]$.
Wt.

he Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. r Darstellung von ω-Sulfomethylanthranilsäure. [D. R.-P. [3]). — Durch Einw. von Sulfiten oder Bisulfiten auf das Mengen von HCH.O und Anthranilsäure entstehende, in väss. Alkalien unl. Kondensationsprod., erhält man *ω-Sulfoıilsäure*:



ll zur Darst. der ω-Cyanmethylanthranilsäure[4]) Verwen-
Oett.

. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darst. von Phenylbonsäure aus Sulfophenyl-o-carbonsäure. [D. R.-P. [5]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 146716[6]) wird statt ranilsäure die alkalische oder neutrale Lsg. der Phenylbonsäure der Einw. des elektrischen Stromes ausgesetzt.
Oett.

ınder und E. Mumme in Halle a. Saale. Verfahren zur Dar-Acetylphenylglycin-o-carbonsäure. [D. R.-P. Nr. 147633][7]). cin-o-carbonsäure läßt sich leicht mit Essigsäureanhydrid ılorid bei Ggw. von Säuren (H_2SO_4, HCl) acetylieren. Die ascher, andererseits wird auch die Bildung gefärbter Nebenoden.
Oett.

Akad. Ber. 113, IIb, 118—121. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 93, S. 1276 ff. — [3]) Patentbl. 25, 1737. — [4]) Vgl. Patent atentbl. 23, 1203. — [5]) Patentbl. 25, 23. — [6]) Vgl. JB. f. 1903, Patentbl. 25, 203.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshaf Verfahren zur Darstellung der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure Nr. 151435] [1]). — Behandelt man die nach dem Verfahren des Nr. 127178 [2]) erhältlichen sauren Salze der Phenylglycin-o-ca in wäss. Suspension in der Kälte oder bei gelindem Erwä Essigsäureanhydrid, so erhält man die entsprechenden Acetylver

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Hö Verfahren zur Darstellung der Glycolsäureanilid-o-carbonsäure. Nr. 153576] [3]). — Schmilzt man ein molekulares Gemenge vo nilsäure und Glycolid (oder Glycolsäure) zusammen, so ent *Glycolsäureanilid-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)(NH.CO.CH_2.O$ liefert in der Alkalischmelze Indigoleukokörper.

S. Gaertner. Zur Kenntnis der Chloralaminverbindunge Abhandlung [4]). — Vf. erhielt bei der Einw. von Phenylhydrazi Trichloräthylidenanthranilsäure *(Chloralanthranilsäure)* von N towski und Orzechowski [5]) als Endprod. der Rk. das *Mo hydrazid* der von Boettinger [6]) beschriebenen *Phenylimidoe 2-carbonsäure*. Diese Phenylhydrazidsäure nimmt beim Beha Essigsäureanhydrid ein Acetyl auf, und die so entstehende A gibt bei der Dest. im Vakuum das Anhydrid $C_{17}H_{13}N_3O_3$ vom S welches beim Erwärmen mit NaOH Phenylimidoessigsäure-2 säure vom Smp. 243° und einen aus dieser sich bildenden Körper vom Smp. 170° liefert. Bei der Oxydation mit verd. H die Phenylhydrazidsäure p-Nitrosalicylsäure, Oxalsäure und näher untersuchtes Harz, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg. Oxalylanthranilsäure. Die Reduktion der Ph azidsäure gelang in keiner Weise. Ebenso wie Phenylhydra auch Semicarbazid auf die Chloralanthranilsäure ein, indem *Semicarbazid der Phenylimidoessigsäure-2-carbonsäure* entsteht *phenylhydrazid der Phenylimidoessigsäure-2-carbonsäure*, C_6H_4 $-CO-NH, -COOH-HN-C_6H_5)$, durch Behandeln von Chloral säure in alkoh. Lsg. mit einer wäss., schwefelsauren Lsg. vo hydrazin, gelbe, lange, oft sternförmig sich übereinander lage men, Smp. 243° unter Zers. *K-Salz*, $C_{15}H_{12}N_3O_3K$, lange gelb ll. in W. und A. *Ca-Salz*, $(C_{15}H_{12}N_3O_3)_2Ca.8^1/_2H_2O$, lange sich büschelförmig zusammenlagernde Nadeln. *Ba-Salz*, $(C_{15}H_{12}$ gelbliche Warzen. *Äthylester*, $C_{17}H_{17}N_3O_3$, fast weiße, lang aus Aceton und W., prachtvolle, lange, gelbe Prismen aus Bzl. und Ä., sehr schwer l. in P. Ä., unl. in W., Smp. 140 bis 141° o *Acetylverb.*, $C_{17}H_{15}N_3O_4$, weiße, verfilzte, lange Nadeln mit ei ins Gelbliche aus Eisessig, Smp. 268°. *Anhydrid der A* $C_{17}H_{12}N_3O_3$, durch Dest. der Acetylverb. im Vakuum, feine, gelblich gefärbte Nadeln, Smp. 260 bis 262°, zerfällt beim län hitzen in Acetanilid und einen kohligen Rückstand. *Monosem der Phenylimidoessigsäure-2-carbonsäure*, $C_6H_4(-COOH, -N$ $-NH-NH-)-CO-NH_2$, durch Erhitzen der Chloralanthranils

[1]) Patentbl. 25, 965. — [2]) Daselbst 23, 164. — [3]) Daselbst 25
[4]) Ann. Chem. 332, 226—245. — [5]) Ber. 28, 2812; JB. f. 1895, S.
[6]) Arch. Pharm. 233, 203; JB. f. 1895, S. 1145 f.

rem Semicarbazid in wäss. Lsg., feine, einen Stich ins Gelbliche nde Nadeln aus sd. Essigsäure, schwer l. in W. und A., zers. sich 3 bis 280°. *Ca-Salz*, $(C_{10}H_9N_4O_4)_2Ca . 11 H_2O$, lange, schöne, zu n vereinigte Nadeln, ll. in W. *Ba-Salz*, $(C_{10}H_9N_4O_4)_2Ba$ $_2$O, sternförmig gruppierte Nadeln, ll. in W. *Wt.*

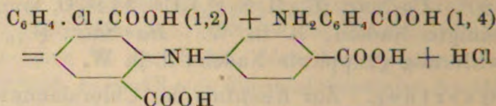
mon Gaertner. Zur Kenntnis der Chloralaminverbindungen. Abhandlung [1]). — Vf. erhielt bei der Einwirkung von KCN auf anthranilsäure eine Säure, $C_9H_7NCl_2O_3$, welche sich als identisch r schon von Jackson [2]) erwähnten *Dichloracetylanthranilsäure* Die Rk. erfolgt nach den Gleichungen: $C_6H_4(-N{=}CHCl_3, -COOH)$ N = KCl + $C_6H_4[-N{=}CHCCl_2CN, -COOH]$ und $C_{10}H_6Cl_2N_2O_2$ = $C_9H_7NCl_2O_3$ + HCN. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid delt sie sich in das Lacton, und beim Kochen mit ätzenden Al- bzw. verd. H_2SO_4 wird sie unter Regenerierung von Anthranil- gespalten. Durch Schmelzen mit festem K-Acetat oder auch Einw. von Na-Amalgam wird sie entchlort unter Bildung von *nthranilsäure*, welche im Gegensatz zu der Dichlorsäure kein bildet. Durch Austausch des Brückensauerstoffs des Dichlor- ilsäurelactons gegen Imin erhält man eine als *Dichloracetyl- ilsäureïmin* bezeichnete Verb. Mit Phenylhydrazin gibt das zwei verschiedene Verbb., eine chlorhaltige und eine chlorfreie. *acetylanthranilsäure*, $C_9H_7NCl_2O_3$, durch Einw. von KCN und Chloralanthranilsäure bei gewöhnlicher Temperatur, farblose ll. in A., Ä., Chlf., schwer l. in kaltem W., sehr schwer l. in Bzl. ., Smp. 176 bis 177°. *Ag-Salz*, $C_9H_6NCl_2O_3Ag$, schöne, rosetten- angeordnete Nadeln. *Äthylester*, $C_{11}H_{11}NCl_2O_3$, große, rhom- Tafeln, Smp. 58 bis 60°. *Acetylanthranilsäure*, $C_6H_4(-NHCOCH_3,$), breite, blätterige Tafeln aus W., ll. in Ä., A. und sd. W., schwer l. Chlf., P.Ä. und kaltem W., Smp. 179°. *Ag-Salz*, $C_9H_8NO_3Ag$, gebildete Prismen. *Ba-Salz*, $(C_9H_8NO_3)_2Ba$, und *Ca-Salz*, $O_3)_2Ca$, bräunlich gefärbte Warzen. *Dichloracetylanthranil- ton*, $C_9H_5NCl_2O_2$, farblose, lange Prismen, ll. in Chlf. und Aceton, l. in kaltem A., Ä., Bzl. und P.Ä., Smp. 175°. *Dichloracetyl- ilsäureïmin*, $C_9H_7N_2Cl_2O$, durch Kochen des Lactons mit em NH_3, derbe Rhomboëder aus A., salmiakähnliche Kristalle essig, sublimiert ohne Zers., Smp. 210°. *Chlorhaltige Phenyl- nverb. des Lactons*, $C_{21}H_{18}ClN_5O$, mittels überschüssigen Phenyl- ns in Eisessiglsg., lebhaft zinnoberrote, schöne, schief ab- ttene Tafeln, Smp. 248° unter starker Zers. *Chlorfreie Phenyl- nverb. des Lactons*, $C_{21}H_{17}N_5O$, durch Kochen des Lactons mit Phenylhydrazin in Eisessiglsg., glänzende, schöne Nadeln aus in Ä., Bzl. und sd. Eisessig, unl. in P.Ä., Smp. 232° unter ge- Zers. *Wt.*

rbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. en zur Darstellung von Diphenylamindicarbonsäuren. [D. R.-P. 179] [3]). — Durch Erhitzen molekularer Gemenge von Alkali- der o-Chlorbenzoësäure und einer Amidobenzolcarbonsäure in

[1]) Ann. Chem. 336, 229—246. — [2]) Ber. 14, 887. — [3]) Patentbl. 25, 254.

wäss. Lsg. bei Ggw. von Cu oder Cu-Salzen auf höhere Te
erhält man Diphenylamindicarbonsäuren:

$C_6H_4.Cl.COOH(1,2) + NH_2C_6H_4COOH(1,4)$



Diphenylamindi-o-p-carbonsäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigsha
Verfahren zur Darstellung von halogensubstituierten Pheny
carbonsäuren. [D. R.-P. Nr. 148615][1]). — Man erhält *halo
tuierte Phenylglycin-o-carbonsäuren* durch Einw. der Halo
Phenylglycin-o-carbonsäure oder auf ω-Cyanmethylanthranilsä
man in letzterem Falle nachträglich verseifen muß.

Marston Taylor Bogert und Hal Trueman Beans.
benzonitril und einige Derivate desselben[2]). — In der Anna
die NH_2-Gruppe in dem *m-Aminobenzonitril* ebenso reak
wäre wie in dem m-Nitranilin, stellten Vff. mittels der gew
Anilinrkk. eine Reihe von Derivaten des m-Aminobenzonitrils
entsprechende Säuren schon zum Teil von anderen Autoren
worden sind. *m-Aminobenzonitril*, $C_6H_4(-CN, -NH_2)$, ei
m-Nitranilin nach dem Verfahren von Bogert und Hand[3]) u
auch aus dem m-Nitrobenzonitril nach dem Verfahren von Sc
große, schwach gefärbte, hexagonale Prismen aus Ä., lange, we
glänzende Nadeln aus CCl_4, sll. in A. und Chlf., ll. in sd. CS_2
schwer l. in sd. W. und P.Ä., Smp. 53 bis 53,5° (korr.). E
mit Säuren, den Anhydriden und Chloriden und manchmal
den Estern der Säuren unter Bildung von m-Cyananiliden, w
durch ähnliche Rkk. aus dem m-Nitranilin gewonnenen Ni
analog sind. *HCl-Salz*, $C_6H_4(-CN, -NH_2.HCl)$, feine, weiße
unl. in Ä., Bzl., CCl_4, CS_2 und Chlf., ll. in absolutem A. und
Isophtalonitril, $C_6H_4(-CN, -CN)$, durch Diazotierung des N
Ersatz der Diazo- durch die CN-Gruppe, feine, weiße Nadeln,
und sd. A., Bzl. und Ä., schwer l. in sd. CCl_4 und W., unl. in
CS_2, Smp. 161,5 bis 162° (korr.). *Derivate des m-Aminobe
mit Fettsäuren: Formyl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(-CN, -$
mittels Ameisensäure, weiße, mikroskopische Nadeln, l. in
absolutem A., sll. in Aceton, schwer l. in Bzl. und Ä., unl. in
und P.Ä., Smp. 150,5 bis 151° (korr.). *Acetyl-m-aminob*
$C_6H_4(-CN, -NHCOCH_3)$, mittels Essigsäureanhydrids, fei
Nadeln, sll. in absolutem A., Chlf., sd. W. und Bzl., schwer l. i
in CCl_4, CS_2 und P.Ä., Smp. 130,5 bis 131° (korr.). *Propionyl-
benzonitril*, $C_6H_4(-CN, -NHC_2H_5)$, mittels Propionsäureanhydri
glänzende Nadeln, sll. in absolutem A., Chlf. und Ä., l. in sd.
und CS_2, schwer l. in sd. W. und P.Ä., Smp. 83,5 bis 84
n-Butyryl-m-aminobenzonitril, $C_6H_4(-CN, -NHCOC_3H_7)$
n-Buttersäureanhydrids, weiße, glänzende Blättchen, sll. in

[1]) Patentbl. 25, 575. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 464—499.
selbst 24, 1033. — [4]) Ber. 18, 1063; JB. f. 1885, S. 1121 f.

Chlf., Bzl., l. in sd. CCl_4 und CS_2, schwer l. in sd. W., unl. in
Smp. 72,5 bis 73,5° (korr.). *Isobutyryl-m-aminobenzonitril*, C_6H_4
–NHCOCH$(CH_3)_2$], weiße, perlmutterglänzende Blättchen, sll. in
tem A., Chlf., Ä., sd. Bzl., CCl_4 und CS_2, sehr schwer l. in sd.
nl. in P.Ä., Smp. 101° (korr.). *Isovaleryl-m-aminobenzonitril*,
–CN, –NHCOCH$_2$CH$(CH_3)_2$], fast weiße, perlmutterglänzende
nen, sll. in absolutem A., Chlf. und Ä., ll. in sd. Bzl., CCl_4 und
unl. in P.Ä., Smp. 77 bis 78° (korr.). Die Hydrolyse der CN-
e gelingt sehr leicht nach dem Verfahren von Radziszewski[1])
alkalischer H_2O_2-Lsg. *m-Acetaminobenzamid*, C_6H_4(–CONH$_2$,
COCH$_3$), aus dem Nitril mit H_2O_2 und KOH, feine, weiße Nadeln,
d. W., schwer l. in kaltem W., sd. Chlf., Bzl., CCl_4 und CS_2, unl.
und P.Ä., Smp. 216 bis 216,5° (korr.). — Derivate mit aroma-
Säuren: *Benzoyl-m-aminobenzonitril*, C_6H_4(–CN, –NHCOC$_6$H$_5$),
Benzoylchlorids, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A.,
glänzende Nadeln aus Essigäther, sll. in Chlf., sd. A., Bzl. und
schwer l. in sd. W., Ä. und P.Ä., unl. in CS_2, Smp. 141,5 bis 142°
. *m-Nitrobenzoyl-m-aminobenzonitril*, C_6H_4[–CN, –NHCOC$_6$H$_4$
], mittels m-Nitrobenzoylchlorids, feine, weiße Nadeln aus A., sll.
A., schwer l. in sd. Bzl. und Ä., unl. in W., Chlf., CCl_4, CS_2 und
Smp. 196,5 bis 197° (korr.). *p-Nitrobenzoyl-m-aminobenzonitril*,
be Nadeln aus A., l. in sd. Aceton, absolutem A., Eisessig, unl. in
zl., CCl_4, CS_2 und Chlf., Smp. 250 bis 251° (korr.). *Benzolsulfon-
nobenzonitril*, C_6H_4[–CN, –NHC$_6$H$_4$SO$_2$], mittels Benzolsulfon-
ls, lange, weiße, seideglänzende Nadeln aus verd. A., l. in Ä.,
hlf., sd. Bzl. und W., unl. in CCl_4, CS_2 und P.Ä., Smp. 126,5
27° (korr.). Derivate der Kohlensäure und Thiokohlensäure:
anphenylurethan, C_6H_4(–CN, –NHCOOC$_2$H$_5$), mittels Chlor-
säureesters in Ggw. von Na_2SO_3, kurze, prismatische Kristalle,
Ä., Bzl., absolutem A., Chlf., ll. in sd. CS_2 und CCl_4, schwer l.
W. und P.Ä., Smp. 61 bis 62° (korr.), gibt mit H_2O_2 m-Urethan-
nid, C_6H_4(CONH$_2$)NHCOOC$_2$H$_5$, weiße Blättchen, Smp. 159
0°. *m-Cyanphenylharnstoff*, CO(–NHC$_6$H$_4$CN, –NH$_2$), mittels
, fast weiße, mikroskopische Nadeln aus einem Gemisch von
ther und P.Ä., ll. in A., Aceton und Essigäther, schwer l. in sd.
unl. in Ä., P.Ä., Bzl., CCl_4, CS_2, Smp. 160 bis 162° (korr.).
ancarbanilid, CO(–NHC$_6$H$_4$CN, –NHC$_6$H$_5$), mittels Phenyliso-
s, schöne, weiße Nadeln aus A., ll. in A., Essigäther, Aceton,
l. in sd. W., unl. in P.Ä., Chlf., Ä., CCl_4, CS_2, Smp. 170,5 bis
korr.) unter Zers., wobei es in *Di-m-cyancarbanilid* übergeht.
cyancarbanilid, CO(–NHC$_6$H$_4$CN, –NHC$_6$H$_4$CN), mittels Cyan-
harnstoffs oder durch Einw. von Phosgen in Toluollsg. auf
inobenzonitril in Pyridinlsg., feine, weiße Nadeln aus verd. A., ll.
Aceton, schwer l. in sd. W., unl. in Ä., Chlf., P.Ä., CCl_4 und CS_2,
198 bis 199° (korr.). *m-Cyanthiocarbanilid*, CS(–NHC$_6$H$_4$CN,
C$_6$H$_5$), mittels Phenylsenföls, hellgelbe, mikroskopische, rhombische
lle aus Chlf., sll. in sd. absolutem A. und Chlf., schwer l. in sd. Ä.,
nd CS_2, unl. in P.Ä., Smp. 143 bis 144° (korr.). *Derivate der Oxal-*

[1]) Ber. 18, 355; JB. f. 1885, S. 624.

säure: m-Cyananilidooxalsäure-Äthylester, ($CONHC_6H_4CN$)(
mittels Oxalsäureesters, rein weiße, kurze Nadeln aus A.,
sd. A. und Bzl., schwer l. in sd. W., CCl_4, CS_2 und Ä., u
Smp. 148 bis 148,5° (korr.), zers. sich beim Erhitzen über
unter Bildung von Oxaldi-m-cyananilid. *m-Cyanphenyloxam*
C_6H_4CN)($CONH_2$), durch Einw. von konz. NH_3 auf obigen E
perlmutterglänzende Blättchen, ll. in sd. Aceton, Eisessig, al
sehr schwer l. in sd. W., unl. in Bzl., Ä., P.Ä., Chlf., CCl_4,
245 bis 246° (korr.) *Oxal-m-cyananilid*, durch Einw. von
den obigen Ester in Ggw. von wasserfreiem $ZnCl_2$, feine, w
glänzende Nadeln, ll. in sd. A., Chlf. und Bzl., unl. in P.Ä.,
CCl_4, Smp. 205 bis 206° (korr.). *Oxaldi-m-cyananilid*, (C
CN)($CONHC_6H_4CN$), durch Erhitzen des obigen Esters i
Smp., oder durch Erhitzen von m-Cyanphenyloxamid, oder d
von m-Aminobenzonitril auf obigen Ester in Ggw. von w
$ZnCl_2$, feines, kristallinisches, bei 300° noch nicht schm. l
sd. Eisessig, Anilin und Amylalkohol, schwer l. in A., unl. i
Bzl., CCl_4, CS_2 und P.Ä. Derivate der Bernsteinsäure: *m-C*
bernsteinsäure, ($CH_2CONHC_6H_5CN$)(CH_2COOH), mittels
säureanhydrids, seideglänzende Blättchen, ll. in absolutem A.,
sd. Chlf., unl. in Ä., CS_2, CCl_4, Bzl., P.Ä., Smp. 132 bis 133° (korr.
feine, farblose Nadeln, schwer l. in sd., fast unl. in kaltem W
feine, weiße, 4 Moll. W. enthaltende Nadeln. *Methylester*, la
Nadeln, ll. in absolutem A., Chlf., sd. Bzl. und CCl_4, schwer
unl. in P.Ä. und CS_2, Smp. 88 bis 89° (korr.). *Äthylester*, la
farblose Nadeln, sll. in absolutem A., Chlf., sd. Bzl., CCl_4,
P.Ä., Smp. 84 bis 84,5°. *Amid*, aus dem Äthylester mit
NH_3, feine, weiße, glänzende Tafeln, ll. in sd. W., l. in sd. ab
schwer l. in kaltem W., unl. in Ä., Chlf., Bzl., P.Ä., CCl_4,
179 bis 180° (korr.). *Chlorid*, weiße Nadeln aus Chlf., Smp.
m-Cyansuccinanil, (CH_2CO-, CH_2CO-)NC_6H_4CN, durch
von W. aus der Cyananilidobernsteinsäure, von NH_3 aus d
und von HCl aus deren Chlorid, glänzende, farblose Nadeln
in Chlf., sd. absolutem A., Bzl. und W., schwer l. in Ä., CCl_4
in P.Ä., Smp. 137 bis 137,5°. *m-Carbaminanilidobernsteins*
$CONHC_6H_4CONH_2$)(CH_2COOH), durch Einw. von alkalis
auf das m-Cyansuccinanil, farblose, mikroskopische Nadeln, l
schwer l. in sd. absolutem A., Chlf., Bzl., unl. in Ä., P.Ä.,
Smp. 203 bis 205° (korr.). *Ag-Salz*, feine, weiße, seideglän
stalle. Derivate des Chlorals und Bromals: *Trichloroxyäthylid*
phenylamin, $CCl_3CH(-OH, -NHC_6H_4CN)$, mittels wasserfrei
kurze, prismatische Kristalle, sll. in kaltem absolutem A., Ä. u
schwerer in kaltem Bzl., Chlf. und CCl_4, sehr schwer l. in l
102 bis 103° (korr.), zers. sich beim Erhitzen über seinen

Trichloräthylidendi-m-cyanphenylamin, $CCl_3CH(-NHC_6H_4$ $H_4CN)$, weiße Nadeln oder federartige Blättchen, l. in kaltem nd Aceton und in sd. absolutem A., Chlf. und Bzl., unl. in $_4$, CS_2 und P.Ä., Smp. 165 bis 167° (korr.). *Tribrom-*-*cyanphenylamin*, $CBr_3CH(-NHC_6H_4CN, -NHC_6H_4CN)$, alhydrats, fast weiße, körnige, kristallinische Masse, ll. in n, schwer l. in sd. absolutem A., Bzl., Chlf., CS_2 und CCl_4, d P.Ä., verkohlt bei ungefähr 130°. Bei der Einw. end- auf m-Aminobenzonitril in Eisessiglsg. entstand ein *Tri-obenzonitril*, lange, glänzende, farblose Nadeln, ll. in kaltem nd Aceton und in sd. absolutem A., Chlf., Bzl. und CCl_4, Ä. und CS_2, unl. in W. und P.Ä., Smp. 177 bis 178° bt beim Verseifen mit konz. HCl eine bei 154 bis 156° m. Säure, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. *Wt.*

erke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. ır Überführung der aromatischen Amidocarbonsäureester iche kristallisierte Verbindungen. [D. R.-P. Nr. 147580] [1]). sammenbringen der salzsauren Amidobenzoësäureester bzw. utionsprodd. mit den Salzen der Benzylsulfosäure oder der benzoësäureester mit der freien Benzylsulfosäure mit oder ıung eines Lösungsmittels erhält man *neue wasserl. kristal-*., welche als anästhesierende, schmerzlos wirkende Mittel ıen Injektionen therapeutische Verwendung finden sollen. *Oett.*

l Ritsert in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung ngen aromatischer Amidocarbonsäureester mit Phenolsulfo-.-P. Nr. 147790] [2]). — Durch Einw. von p-Amidocarbon-ınd Phenolsulfosäuren aufeinander erhält man wasserl., an- wirkende Verbb. aromatischer Amidocarbonsäureester.

nem weiteren Patent desselben: „Verfahren zur Darstellung ngen aromatischer Amidocarbonsäureester mit Phenoläther- [D. R.-P. Nr. 149345] [3])", erhält man durch Verwendung hersulfosäuren (Anisol- und Guajacolsulfosäure) statt der ıren weitere wasserl., durch ihre besonders milde und reiz- ; therapeutisch wichtige Prodd. *Oett.*

l Ritsert in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung ngen aromatischer Amidocarbonsäureester mit Benzolsulfo- R.-P. Nr. 150070] [4]). — Statt der Phenolsulfosäuren ver-im Verfahren des Patentes Nr. 147790 [5]) Benzolsulfosäuren ıolsulfosäure, m-Benzoldisulfosäure). Man erhält wohl-:te Verbb., welche sich gleichfalls durch ihre Löslichkeit Acidität besonders gut für pharmazeutische Zwecke eignen. *Oett.*

l Ritsert in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung ösungen aromatischer Amidocarbonsäureester. [D. R.-P. [6]). — Durch Mischen der Lsgg. von Phenolsulfosäuren obenzoësäureäthylester und dergleichen oder von Salzen

---

bl. 25, 60. — [2]) Daselbst, S. 143. — [3]) Daselbst, S. 456. — 612. — [5]) Vgl. das vorangehende Ref. — [6]) Patentbl. 25, 791.

dieser Verbb. miteinander erhält man reizlose, antiseptisch u anästhesierend wirkende Lsgg.

J. Houben. Die Übertragung der Kolbeschen Sali synthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge[1]). — Vf. ge Methylanilin durch Behandeln in äth. Lsg. mit Magnesiumb CH_3J, Einleiten von CO_2 in das Prod. und etwa 20stündiges des Reaktionsprod. im geschlossenen Rohre bis auf 200° in *p amidobenzoësäure* überzuführen. Daneben entstand noch in Menge *Methylanthranilsäure.* Anscheinend lassen sich alle sek Alkylarylamine in analoger Weise umwandeln. Dagegen wu Anilin keine Amidosäure, sondern Phenylisocyanat und aus p- Tolylisocyanat neben wenig Diphenylharnstoff erhalten.

Eduard Ritsert und Wilhelm Epstein in Frankfu Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der 3,4-Diaminoben [D. R.-P. Nr. 151725][2]). — Durch Nitrieren der acidylierten 4 benzoësäureester, Abspalten der Acidylgruppe und Reduktion od Esterifikation der Acidyl-4-amido-3-nitrobenzoësäure, Abspal Acidylgruppe und Reduktion erhält man *Alkylester der 3,4-I benzoësäure*, welche als ungiftiger Cocaïnersatz Verwendung finde Durch die Einführung der zweiten Amidogruppe sind die Ve wasserlöslicher und basischer als die Ester der p-Amidoben während ihre anästhesierenden Wirkungen dieselben sind.

P. Kattwinkel und R. Wolffenstein. Über die Ein von Persulfaten auf aromatische Nitrile. (II. Mitteilung[3]). — gänzung ihrer früheren Mitteilungen[4]) über die Einw. von Ka sulfat auf p-Tolunitril weisen Vff. darauf hin, daß dieselbe a in der Weise erfolgt, daß 20 g *p-Tolunitril* 4 Stdn. mit 80 g persulfat und 320 ccm W. bei 90° in einem Rundkolben mit aufg Kühler gerührt werden. Außer *Dibenzyldinitril* und *p-Cyanbe* erhält man noch eine weiter unten besprochene hochmolekul Zur Charakterisierung der *p-Cyanbenzoësäure* wurden noch Derivate derselben dargestellt: *Ag-Salz*, $C_8H_4NO_2Ag$. *Me* $C_9H_7NO_2$. *Monothiamid der Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)$ durch Addition von H_2S an die Cyanbenzoësäure, Smp. 247°. *A der p-Cyanbenzoësäure (Terephtalhydroxamsäureamid)*, C_6H_4[C $-NH_2$]COOH, durch Einw. von Hydroxylamin, schm. noch 320°. *Terephtalaminsäure*, $C_8H_7NO_3$, durch 4- bis 5stündiges des NH_4-Salzes der Terephtalmonomethylestersäure im gesc Rohre auf 220° oder auch durch Einw. von H_2O_2 auf p-Cya säure, unl. auch in sd. W., schm. noch nicht bei 300°, wird durc mit wässerigen Alkalien in die Terephtalsäure übergeführt. $C_8H_6NO_3Ag$, weißer, amorpher Niederschlag. *Methylester*, C Smp. 201°. *p-Toluylsäureamid*, C_8H_9NO, durch Einw. von p-Tolunitril, schwer l. in Ä., unl. in Bzl., Smp. 165°. *o-Tol amid*, aus o-Tolunitril mit H_2O_2, kleine, glänzende Nadeln, Sn *m-Toluylsäureamid*, aus m-Tolunitril mit H_2O_2, rhombische Smp. 97°. Die bei der Einw. von Kaliumpersulfat auf p-Tolu

---

[1]) Ber. 37, 3978—3981. — [2]) Patentbl. 25, 904. — [3]) Ber. 37, 32 — [4]) Ber. 34, 2423.

prod. entstehende hochmol. Verb. scheint ein phenolartiger Körper n. Aus o- und m-Tolunitril scheinen unter gleichen Bedingungen ur die analogen hochmol. Verbb. zu entstehen. Hiernach ent- bei der Einw. der Persulfate auf aromatische Nitrile mit Alkyl- etten entweder Dibenzylkörper oder Cyanbenzoësäuren oder end- enolartige Verbb. Schließlich untersuchten Vff. noch die Einw. MnO_4 und CrO_3 auf das p-Tolunitril und erhielten dabei im n Falle in der Hauptsache Terephtalaminsäure, im letzteren Falle Hauptsache p-Toluylsäure. *Wt.*

. Ulpiani und U. Ciancarelli. Darstellung der aromatischen uren und ihrer Amide [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen berichtet [2]). *Wt.*

mil Fischer. Synthese von Polypeptiden. IV. Derivate des alanins [3]). — Vf. berichtet über eine Synthese von Polypeptiden, darin besteht, daß die Benzylbrommalonsäure durch Erhitzen in -α-brompropionsäure übergeführt wird, deren Chlorid dann mit lycin und Phenylalanin kombiniert wurde. *Benzylbrommalon-* $C_6H_5-CH_2-CBr(-COOH, -COOH)$, durch Bromierung der Ben- onsäure in äth. Lsg., meist zwillingsartig verwachsene Prismen '. oder sechsseitige, kleine Tafeln aus Chlf., ll. in A. und Ä., l. in Bzl. und Chlf., Smp. 137° (korr.). *β-Phenyl-α-brompropion- α-Bromhydrozimtsäure),* $C_6H_5CH_2CHBrCOOH$, durch Erhitzen nzylbrommalonsäure auf 125 bis 130°, leichtflüssiges, fast farb- l, sll. in A. und Ä., sehr schwer l. in W. und P. Ä., geht beim deln nit wäss. NH_3 in Phenylalanin über. *β-Phenyl-α-brom- nylchlorid,* C_9H_8BrClO, aus der Säure mit PCl_5, farbloses, stechend ndes Öl. *Phenyl-α-brompropionylglycylglycin,* $C_6H_5-CH_2-CHBr$ $NH-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$, aus dem Chlorid und Glycyl- mikroskopisch kleine, schlecht ausgebildete Prismen aus W., sll. sehr schwer l. in Ä., Bzl. und Chlf., Smp. 157 bis 158° (korr.). *lalanylglycylglycin,* $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CO-NH-CH_2-CO-NH$ $-COOH$, aus der obigen Verb. mit NH_3, dünne, schiefe, vierseitige aus W., sehr schwer l. in A., Smp. 235° (korr.) unter Zers. Da- bildet sich noch *Cinnamoylglycylglycin,* $C_6H_5-CH=CH-CO-NH$ $-CO-NH-CH_2-COOH$, mikroskopisch kleine Prismen aus A. oder mp. 229 bis 230° (korr.). *Phenylbrompropionyl-α-phenylalanin,* $CH_2-CHBr-CO-NH-CH(-COOH, -CH_2C_6H_5)$, aus Phenyl- ropionylchlorid und Phenylalanin, mikroskopische, schlecht aus- ete, achtseitige Tafeln, ll. in A., ziemlich ll. in Ä., schwer l. in Bzl., sehr schwer l. in W. und P. Ä., Smp. 174 bis 175° (korr.). d durch Behandeln mit wäss. NH_3 in *Phenylalanylphenylalanin,* $N_2O_3 . 2H_2O$, übergeführt, kleine, 2 Moll. Kristallwasser ent- de Prismen, Smp. 288° (korr.). *Cinnamoylphenylalanin,* $C_{18}H_{17}NO_3$, sich als Nebenprod. bei der Darst. des Phenylbrompropionyl- ylalanins, mikroskopisch kleine, sechsseitige Täfelchen aus A., d. A., schwer l. in Ä. und kaltem Bzl., fast unl. in W., Smp. 198 9° (korr.). Schließlich erhielt Vf. noch durch Einw. von Glycin-

Gazz. chim. ital. 34, I, 161—173. — [2]) JB. f. 1903, S. 1349. — 37, 3062—3071.

ester auf das Chlorid des α-Bromisocapronylglycins den s
beschriebenen *α-Bromisocapronylglycylglycinester* [1]), $C_{12}H_{21}N_{2}$
123 bis 124°.

Hermann Leuchs und Umetaro Suzuki. Synthes
peptiden. VI. *Derivate des Phenylalanins* [2]). — Vff. haben
alanin mit den Radikalen des Glycins, Alanins und Leucins
Tripeptiden vereinigt, die in ihrem Verhalten den bereits
Polypeptiden gleichen. *α-Bromisocapronylphenylalanin*, (C
$-CONHCH(-COOH, -CH_2C_6H_5)$, aus Phenylalanin und Br
chlorid, mikroskopisch kleine Kristalle aus Toluol, ll. in A
schwer l. in Bzl., fast unl. in P. Ä., Smp. 119 bis 123° (korr.)
1stündigen Erhitzen mit wäss. NH_3 im geschlossenen Rohr
in die beiden stereoisomeren Leucylphenylalanine über, w
50%igem A. l. als die α-, das darin unl. als die β-Verb
wird. *α-Leucylphenylalanin*, $(C_4H_9)(NH_2)CHCONHC$
$-CH_2C_6H_5)$, winzige, schief abgeschnittene, 1 Mol. Kristall
haltende Prismen aus verd. A., ll. in siedendem, schwer l. in
fast unl. in den organischen Solventien, Smp. 220 bis 2
β-Leucylphenylalanin, mikroskopisch kleine Kristallkörner a
gegen 259° (korr.). *Phenylisocyanat-α-leucylphenylalanin*, (
$NHCH(C_4H_9)CONHCH(-COOH, -CH_2C_6H_5)$, sechsseitige,
rhombische Tafeln, ll. in A. und Ä., schwerer in Bzl. und
schwer l. in W., Smp. 193 bis 195° (korr.) unter Zers. *Phen*
β-leucylphenylalanin, mikroskopisch kleine Nadeln, Smp. 1
unter Zers. *Salzsaurer Leucylphenylalanin-Äthylester*, HCl.NI
$CONHCH(-COOC_2H_5, -CH_2C_6H_5)$, mittels alkoh. HCl, mi
kleine, vierseitige Tafeln aus A., ll. in W., schwer l. bzw.
organischen Solventien, Smp. 193 bis 195° (korr.) unter Ze
äthyl-α-leucylphenylalanin, $(COOC_2H_5)NHCH(C_4H_9)CONHC$
$-CH_2C_6H_5)$, mittels Chlorkohlensäure-Äthylester, winzige N
A. und Ä., schwerer in Bzl., fast unl. in P. Ä. und kaltem W
bis 141,5° (korr.). *α-Bromisocapronyl-α-leucylphenylala*
$CHBrCONHCH(C_4H_9)CONHCH(-COOH, -CH_2C_6H_5)$, farb
aus Bzl., ll. in Chlf., schwerer in Ä., A., Bzl., W. und P. Ä.
bis 165° (korr.), geht beim 1stündigen Erhitzen mit wäs
geschlossenen Rohre auf 100° in das *Leucyl-α-leucylp*
$NH_2CH(C_4H_9)CONHCH(C_4H_9)CONHCH(-COOH, -CH_2C$
Smp. 225 bis 227° (korr.). *α-Brompropionylphenylalanin*,
$CONHCH(-COOH, -CH_2C_6H_5)$, mittels Brompropionylbrom
Nadeln aus Bzl., schwer l. in kaltem, ll. in siedendem W., Smp. 1
(korr.). *Alanylphenylalanin*, $(CH_3)(NH_2)CHCONHC$
$-CH_2C_6H_5)$, äußerst dünne, gerade abgeschnittene Prismen
Smp. 241 bis 243° (korr.) unter Gasentw. *Chloracetylphenylal*
$CONHCH(-COOH, -CH_2C_6H_5)$, mittels Chloracetylchlorid, s
seitige Tafeln aus W., ll. in A. und Chlf., schwerer in Bzl. u
130 bis 131° (korr.), wird durch 1stündiges Erhitzen mit
Glycylphenylalanin, $NH_2CH_2CONHCH(-COOH, -CH_2C$
geführt, winzige, wetzsteinartige Kristalle aus A., ll. in W.,

---

[1]) Ber. 36, 2988; JB. f. 1903, S. 1033. — [2]) Ber. 37, 3306–

orr.) unter Zers. *α-Bromisocapronylglycylphenylalanin*, (C_4H_9))NHCH$_2$CONHCH(–COOH, –CH$_2$C$_6$H$_5$), mittels Bromcapronyl- feine Nadeln, ll. in A., unl. in Bzl., P.Ä. und W., Smp. 163 bis orr.), geht beim Behandeln mit wäss. NH_3 bei 100° in das *lycylphenylalanin*, $(NH_2)(C_4H_9)$CHCONHCH$_2$CONHCH(–COOH, H$_5$), über, kristallinisches Pulver, schwer l. in kaltem, leichter in m W., Smp. 225 bis 228° (korr.) unter Gasentwickelung. *Chlor- cylphenylalanin*, ClCH$_2$CONHCH$_2$CONHCH(–COOH, –CH$_2$C$_6$H$_5$), Chloracetylchlorid, Nadeln, ll. in A., wl. in W., unl. in Bzl., Smp. 152° (korr.), wird durch wäss. NH_3 bei 100° in das *Diglycyl- anin*, NH$_2$CH$_2$CONHCH$_2$CONHCH(–COOH, –CH$_2$C$_6$H$_5$), ührt, lange Nadeln, ll. in siedendem, schwerer in kaltem W., 38 bis 239° (korr.) unter Gasentwickelung. *Wt.*

F. Eijkman. Über eine Synthese von aromatischen Fettsäuren e von Lactonen [1]). — Bei Einw. von Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ auf ylbutyrolacton entsteht *γ-Methylphenylbuttersäure*, C$_6$H$_5$–CH CH$_2$–CH$_2$–COOH, farblose Kristalle, Smp. ungefähr 13°, Sdp.$_2$ dp.$_{10}$ 170°, Sdp.$_{85}$ 210°, D.^{15} = 1,0554. Al-Salz, Al(C$_{11}$H$_{13}$O$_2$)$_3$, käsige Masse. *Ca-Salz*, amorpher Niederschlag, wl. in W., l. in Ä. *γ-Methyltolylbuttersäure*, CH$_3$–C$_6$H$_4$–CH(CH$_3$)–CH$_2$–CH$_2$ I, aus Toluol und γ-Methylbutyrolacton in Ggw. von $AlCl_3$, farb- rupöse Fl., Sdp.$_2$ 154°, Sdp.$_{10}$ 176°, D.^{15} = 1,0398. *γ-Diphenyl- ure*, (C$_6$H$_5$)$_2$CH–CH$_2$–CH$_2$–COOH, aus Bzl. und γ-Phenylbutyro- n Ggw. von $AlCl_3$, farblose Kristalle aus A., Smp. 107°. *Wt.*

Mohr. Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne ahme optisch-aktiver Substanzen [2]). — Vf. fand seine Annahme, der Rk.: $\frac{X}{Y}>CHCOCl + NH_2–CH<\frac{U}{V} = HCl + \frac{X}{Y}>CH–CO$ H$<\frac{U}{V}$, ein Gemisch zweier strukturidentischer, stereoisomerer, cher Säureamide entsteht, durch die Rk.: (C$_6$H$_5$–CH$_2$–, C$_2$H$_5$–) Cl + NH$_2$–CH(–C$_6$H$_5$, –CH$_3$) = HCl + (C$_6$H$_5$–CH$_2$–, C$_2$H$_5$–))–NH–CH(–C$_6$H$_5$, –CH$_3$), bestätigt, indem das hier entstehende ch durch P. Ä. in zwei Bestandteile zerlegen ließ. Die in dem hwerer l. Verb. (1 g in 450 ccm sd. P. Ä.) bildet äußerst dünne, veiße Nadeln, Smp. 112°. Die in P. Ä. leichter l. Verb. (1 g in 100 ccm sd. P. Ä.) stellt halbkugelige, warzenähnliche Aggregate veißer, seideglänzender Nädelchen dar, Smp. 85 bis 87°. Über- nend mit obiger Annahme wurden die Säureamide: C$_6$H$_5$–CH$_2$ CO–NH–CH(–C$_6$H$_5$, –CH$_3$), Smp. 89°, und C$_6$H$_5$–CH$_2$–CH$_2$–CO H$_2$–C$_6$H$_5$, Smp. 85°, immer nur in je einer Modifikation auf- n. Hiernach kann mittels der oben erwähnten Rk. unter Um- die Frage experimentell entschieden werden, ob eine Substanz emische Verb. ist oder nicht. Diese Methode gestattet also unter den für eine Substanz den Nachweis der Spaltbarkeit zu führen, e Substanz wirklich in ihre beiden optisch-aktiven Komponenten gen und ohne Zuhilfenahme optisch-aktiver Substanzen. *Wt.*

Chem. Weekblad 1, 421—424; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1416. — 37, 2702—2704.

E. Mohr. Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltun Zuhilfenahme optisch-aktiver Substanzen [1]). — Auf den vo wähnten Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und o nahme optisch-aktiver Substanzen ist schon früher von S und Hall [3]) hingewiesen worden.

M. Konowalow und Orlow. Über die Säuren, wel Nitrierung durch verdünnte Salpetersäure erhalten werd *Tertiärbutyltoluylsäure* (*1,3,5* [4]). — Bei der Untersuchung de des tertiären Butylxylols wurde eine Säure erhalten, $C_{11}H_{15}$C

158 bis 159⁰, rhombische Kristalle, der die Struktur C_6H_3

zukommen muß, was dadurch bewiesen wird, daß beim Dest Natronkalk aus ihr Tertiärbutyltoluol erhalten wurde. die Struktur durch die Oxydation der Säure mit HNO_3, D. 1, im Rohre zur Trimesinsäure bewiesen. Es ist aber bei de des Tertiärbutylxylols nicht eine CH_3-Gruppe des Butylradik eine der am Benzolkern haftenden oxydiert worden. Es wur Salze dargestellt: Na-, Pb-Salz, unl. in kaltem W., schwer Zn-Salz, unl. in W., Fe-Salz, braunroter Niederschlag. Hg- Niederschlag, $Cu(C_{12}H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$, unl. in kaltem W., Ba $+ 1^1/_2 H_2O$, l. in heißem W., Ca-Salz, wahrscheinlich HO–C in W. unl. Der *Äthylester der Säure*, $CH_3 . C_6H_3 . C(CH_3)$ $Sdp._{743}$ 268 bis 270⁰, d_0^{23} 0,9896, n_D^{23} 1,50139.

E. Erlenmeyer jun. Über Isozimtsäure [5]). — Vf. hat der von Erlenmeyer sen. [6]) zuerst erhaltenen *Isozimtsäure* erhärtet. Die von ihm nach den Angaben von Erlen (l. c.) dargestellte Säure bildete blätterige Kristalle, ll. in P. Die kristallographische Untersuchung der Kristalle von Soe völlige Übereinstimmung mit den früher von Haushofer Messungen.

John Joseph Sudborough. Einfluß von Radium auf labile Stereoisomere [7]). — Vf. stellte vergleichende Ve den Einfluß des Sonnenlichtes und von Radiumstrahlunge Stereoisomere, und zwar auf *Allozimtsäure*, *α-Bromallozi* *β-Bromallozimtsäure*, an. Dieselben ergaben, daß alle dre durch das Sonnenlicht in die stabilen Isomeren umgewan während die Radiumstrahlungen ohne Wirkung auf diesel so daß ihre Umwandlung durch die letzteren wenigstens se samer erfolgt als durch das Sonnenlicht.

Icilio Guareschi. Umwandlung der β-Aminoamide amide [8]). — Vf. fand, daß das von ihm früher beschrieben *zimtamid* [9]) beim Kochen mit W. glatt in *Benzoylacetam*

---

[1]) Ber. 37, 3470. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — J. 79, 442; siehe auch Kipping und Salway, Chem. Soc. J. [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 232—237. — [5]) Ber. 37, 3361. Chem. 287, 1; JB. f. 1895, S. 1787 f. — [7]) Chem. News 90, 3 della R. Accad. delle Science di Torino 39; Ref. Chem. Centr. 75, — [9]) Estr. d. Mem. d. R. Accad. delle Science di Torino 2, 46 1896, S. 1751 f.

laminozimtmethylamid ebenso beim Kochen mit W. in *Benzoyl-ylamid* übergeht. Anscheinend erfolgt die Umwandlung der oamide in β-Ketonamide allgemein gemäß der Gleichung: R')=CHCONHR' + H_2O = NH_2R' + RC(OH)=CHCONHR')CH_2CONHR', worin R' entweder H oder ein Alkylradikal vor-So liefert auch das *α-Aminoäthylidensuccinimid* [1]) beim Kochen oder besser mit HCl das *Acetylsuccinimid*. *β-Aminozimtamid enzoylacetamid)*, $C_6H_5C(NH_2)$=CHCONH_2, farblose, glänzende n, l. in A., Ä. und siedendem W., sll. in Essigsäure, schwer l. in W., Smp. 164,5 bis 165°, wird in wäss. oder alkoh. Lsg. durch sa gefärbt. *Benzoylacetamid*, $C_6H_5COCH_2CONH_2$, lange, weiße l. in A. und siedendem W., fast unl. in Ä., Smp. 114 bis 116°, ch mit $FeCl_3$ blauviolett, gibt beim Erhitzen mit Bromwasser nzende Prismen vom Smp. 180 bis 182° darstellende Verb. *laminozimtmethylamid*, $C_6H_5C(NHCH_3)$=CHCONHCH_3, aus acetessigester mit 20%igem Methylamin, lange Nadeln aus m A., l. in W., Smp. 118 bis 119°, färbt sich mit $FeCl_3$ violett. *acetmethylamid*, $C_6H_5COCH_2CONHCH_3$, glänzende Blättchen, 4 bis 105°, färbt sich mit $FeCl_3$ violett. *Wt.*

Schröter. β-Methylzimtsäure [2]). — Vf. stellte gemeinsam Wülfing die *β-Methylzimtsäure (β-Phenylcrotonsäure)*, C_6H_5)=CH–COOH, dar durch Einw. von Mg auf Jodessigsäureester tophenon in Bzllsg. und Verseifung des so erhaltenen Esters oh. wäss. Natronlauge, stark glänzende, breite Nadeln aus CS_2, wer l. in W., sll. in A., Ä. und Chlf., Smp. 97 bis 98,8°, Sdp.$_{11}$ 168°. Die Säure addiert ebenso schnell wie die Zimtsäure CS_2-Lsg. und entfärbt $KMnO_4$-Lsg. Die Lsg. des Na-Salzes Ag-, Pb-, Cu- und Hg-Salzen Fällungen. *Wt.*

Tiffeneau. Über zwei isomere β-Methylzimtsäuren [3]). — Vf. die Trennung der bei der Einw. von CO_2 auf die Mg-Verb. des l-ω-bromstyrols entstehenden beiden isomeren *β-Methylzimt-*) auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in P. Ä. oder CS_2 Säure vom Smp. 129° und in eine Säure vom Smp. 97 bis 98°. *om Smp. 129°*, Sdp.$_{14}$ 170 bis 172°, gibt beim Erhitzen mit $_2$ Methylstyrol. *Säure vom Smp. 97 bis 98°* entsteht auch bei densation von Acetophenon mit Jodessigester in Ggw. von Mg; 71 bis 174°. *Methylester*, Blättchen, Smp. 80°, Sdp. 259 bis *ïthylester*, Sdp. 269 bis 271°, D.^{19} = 1,041. *Anilid* [5]), Smp. 121°. hitzen mit $Ba(OH)_2$ liefert die Säure, wie die isomere, α-Methyl-und beim Erhitzen mit HJ und P eine gesättigte Säure vom 4 bis 276°. *Wt.*

Wenner erhielt nach einem Bericht von Fr. Fichter [6]) *Phenyl-säureanhydrid*, $C_{20}H_{18}O_3$, durch Einw. von $POCl_3$ auf 2 Moll. ocrotonsaures Na. Es kristallisiert aus Bzl. in glänzenden Blätt-m Smp. 120 bis 121°. Durch Erwärmen seiner Lsg. in Bzl.

Atti della R. Accad. delle Science di Torino **31**, 31—36; Ref. JB. f. 1599 f. — [2]) Ber. **37**, 1090—1093. — [3]) Compt. rend. **138**, 985—987. — neau, Compt. rend. **135**, 1348. — [5]) Henrich und Wirth, Ber. **37**, [6]) Ber. **37**, 2000—2001.

mit Anilin wird *Phenylisocrotonsäureanilid*, $C_{16}H_{15}NO$, e einer Mischung von Bzl. und P. Ä. in kleinen Schüppche bis 90° kristallisiert. Das analog dargestellte *Phenyli toluidid*, $C_{17}H_{17}NO$, kristallisiert aus einer Mischung vo in glänzenden Blättchen, Smp. 149°.

Carl von der Heide. Diazoessigester und Systeme Doppelbindungen [1]). — Vf. studierte die Frage, ob die A zweiwertigen Radikals an ein konjugiertes System benac bindungen in analoger Weise erfolgt wie diejenige zw Substituenten [2]). Er erhielt bei der Einw. von Dia Phenylbutadiën als Prod. den *1-Styryltrimethylen-2-* Demnach scheint der Phenylrest die Bildung eines Tr an der ihm benachbarten Doppelbildung 1,2 zu erschwe Anlagerung der =CH–COOR-Gruppe am Ende der S Ringschließung leichter erfolgen kann. *Phenylbutad* aldehyd und Methylmagnesiumbromid und Zers. des Pr H_2SO_4, Sdp.$_{18}$ 96°. *1-Styryltrimethylen-2-carbonsäure-* –CH=CH–CH–CH$_2$–CH–COOC$_2$H$_5$, aus Diazoessigs und Phenylbutadiën, farblose, derbe Kristalle, Smp. 42 b sodaalkalische $KMnO_4$-Lsg. *1-Styryltrimethylen-2-ca* –CH=CH–CH–CH$_2$–CH–COOH, farblose, perlmutter chen oder Prismen, schwer l. in W., Smp. 130°. *Amid*, Smp. 160°. *Dibromid*, C_6H_5–CHBr–CHBr–CH–CH glänzende, weiße Kristalle, Smp. 203 bis 204°. Bei de $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lsg. gibt die 1-Styryltrimet säure Benzoësäure und *trans-Trimethylen-1,2-dicarbo* Smp. 175°. Bei der Red. mit Na in methylalkoh. Ls Säure, welcher entweder die Konstitution einer *6-P* C_6H_5–CH$_2$–CH$_2$–CH$_2$–CH$_2$–CH$_2$–COOH, oder die e *3-methylpentansäure*, C_6H_5–CH$_2$–CH$_2$–CH(CH$_3$)–CH$_2$–C *Amid* dieser Säure, $C_{12}H_{17}NO$, weiße Blättchen, Smp. ihrer Reduktion in sodaalkalischer Lsg. mit Natriumam die *1-β-Phenäthyltrimethylen-2-carbonsäure*, C_6H_5–CH$_2$- CH–COOH, nicht erstarrendes Öl. *Amid*, $C_{12}H_{15}NO$, chen, Smp. 104 bis 105°.

F. Willy Hinrichsen. Über Additionen an gierter Kohlenstoffverbindungen [3]). — Vf. studierte M. Reimer die Addition von Brom an die Mononitroph acrylsäure und gemeinsam mit W. Triepel die Bromie amylidenmalonesters. *p-Nitrophenylcinnamenylacrylsäu* phenylessigsaurem Natrium und Zimtaldehyd in Ggw. anhydrid, feine, gelbe Nadeln, Smp. 259°. *Na-Salz* Kristallwasser. Bei der Bromierung der Säure in Chl wiegend ein *Bromlacton*, feine, durchscheinende, weiß 169 bis 171°. Das *Dibromid* entsteht am leichtesten in

---

[1]) Ber. 37, 2101—2106. — [2]) Siehe Thiele, Ann. Ch
[3]) Ber. 37, 1121—1125.

207 bis 209°, gibt beim Behandeln mit Sodalsg. das ibromsäure. Das *Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid* [1]) Oxydation mit CrO_3 in Essigsäurelsg. Benzoësäure und zoylameisensäure. *Dibromid des Cinnamylidenmalonesters,* lenmalonester mit Brom in Chlf.-Lsg., weißlich gelbe Smp. 93°, gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig zimtsäure vom Smp. 195°. *Wt.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

ke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Darstellung von Oxycyklohexancarbonsäuren und Oxyinolen. [D. R.-P. Nr. 148 207] [2]). — Durch Reduktion ioncarbonsäure oder deren Ester mit Na und A. erhält prod. *Oxycyklohexancarbonsäuren* und *Oxycyklohexancar-* nprodd. in geringer Menge *Cyklohexencarbonsäuren, Cyklo-* *klohexancarbinole.* Die erhaltenen Prodd. sowie deren als Riechstoffe und als Vorprodd. für die Darst. von rwendung finden. *Oett.*

Henry Perkin jun. δ-Ketohexahydrobenzoësäure [3]). lie *δ-Ketohexahydrobenzoësäure* aus dem durch Einw. von ure auf Na-Cyanessigester entstehenden γ-Cyanpentanylsäure-Äthylester durch Kochen der bei der Hydrolyse tenen Pentan-αγε-tricarboxylsäure in Form ihres Naigsäureanhydrid. *γ-Cyanpentan-αγε-tricarboxylsäure-* N)$(COOC_2H_5)(CH_2CH_2COOC_2H_5)_2$, farblose, dicke Fl., *Pentan-αγε-tricarboxylsäure*, $CH(COOH)(CH_2CH_2COOH)_2$, Krusten aus Ä., Smp. 116 bis 118°. *δ-Ketohexahydro-*)$(-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2-)CH-COOH$, prächtige Na- . in A., Ä., Bzl., sehr ll. in W., schwer l. in P. Ä., Smp. *Methylester*, $C_8H_{12}O_3$, farbloses Öl, Sd.$_{20}$ 140°. *Äthylester,* e Fl., Sdp.$_{40}$ 158°. *δ-Ketoximhexahydrobenzoësäure,* ttels Hydroxylaminchlorhydrats, kristallinische Krusten, chwer l. in Ä., Chlf., Bzl., P. Ä., Smp. ungefähr 147°. *zoësäuresemicarbazon*, $C_8H_{13}N_3O_3$, sandiges, kristallinichwer l. in W. und A., zers. sich bei 200°. *Tetrahydro-* *oxylsäure*, $C_{13}H_{13}NO_2$, mittels Phenylhydrazins in essigistallwarzen, ll. in A., schwer l. in Chlf., Bzl., P. Ä., Smp. *Carboxyhexamethenyl-δ-ketohexahydrobenzoësäure-Methyl-* , bildet sich bei der Darst. des δ-Ketohexahydrobenzoëers, gelbes, dickes Öl, Sdp. 225°. *Carboxyhexamethenyl-* *benzoësäure,* farblose, mikroskopische Nadeln aus sd. W., l. in Ä. und kaltem W., Smp. ungefähr 170°. *Trans-* *ydrobenzoësäure*, $(OH)CH(-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2-)$ rch Reduktion der δ-Ketohexahydrobenzoësäure mit Nalose Kristallwarzen, ll. in W. und A., schwer l. in Ä.,

---

hiele und Roessner, Ann. Chem. 306, 201; JB. f. 1899, tentbl. 25, 355. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 416—438.

Chlf., Bzl., Smp. 120 bis 121°. *Trans-δ-Bromhexahyd* $C_7H_{11}BrO_2$, aus der Hydroxysäure mit HBr, farblose, glä ll. in A., Chlf., Bzl., Smp. ungefähr 167°. *Δ³-Tetrahyd* $CH(=CH-CH_2-, -CH_2-CH_2-)CHCOOH$, durch Kochen d Säure mit Na_2CO_3, farbloses Öl, Sdp.$_{748}$ 237°, Smp. *γ-Bromhexahydrobenzoësäure*, $C_7H_{11}BrO_2$, durch Lösen hydrobenzoësäure in HBr, flache Nadeln oder glänzend P. Ä., fast unl. in kaltem W. und kaltem P. Ä., ll. in A., ungefähr 122°. *γδ-Dibromhexahydrobenzoësäure*, C_7H_{10} Einw. von Br auf Δ³-Tetrahydrobenzoësäure in Chlor — 10°, kleine, glänzende Kristalle aus Ameisensäure, ll. in schwer l. in kalter Ameisensäure und P. Ä., Smp. 84 bis *α-Hydroxyhexahydroterephtalsäure*, $(COOH)(OH)C(-CH_2$ $-CH_2-)CHCOOH$, aus der δ-Ketohexahydrobenzoësäu harte, 1 Mol. W. enthaltende Kristalle, ll. in W. und A., kaltem Ä., Chlf., Bzl., Smp. 228 bis 230°. *Nitril*, C_8H_{11} Tafeln, ll. in W. und Methylalkohol, schwer l. in Chlf. schm. nicht scharf. *Cis-α-Hydroxyhexahydroterephtalsä* Mutterlaugen der trans-Säure, harte, kristallinische Krus und A., schwer l. in Ä., Chlf., Bzl., Smp. 168 bis 170°. *terephtalsäure*, $COOH-C(=CH-CH_2-, -CH_2-CH_2-)CHC$ Erhitzen sowohl der trans- als auch der cis-Säure, mikrok Pulver, schm. über 300°.

Paul Thibault. Über einige Wismutverbindungen benzoësäuren [1]). — Vf. stellte die Wismutverbb. der p-Ox β-Resorcylsäure und Oxysalicylsäure im kristallisierten *Wismutverb. der p-Oxybenzoësäure*, $(C_7H_5O_3)_3Bi$, durch Ei auf die Säure im Überschuß in Ggw. von W., weißes, aus Nadeln bestehendes, in Berührung mit W. und allen g Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ä. sich zers. Pulver, ze zu schm., gegen 215°. *Wismutverb. der m-Oxybenzoësäure* im reinen Zustande erhalten. *Wismutverb. der β-Resorc* $(\underset{[1]}{-OH}, \underset{[3]}{-OH}, \underset{[4]}{-COOBiO})$, weißes, aus kleinen durchsich bestehendes Pulver, unl. in W. und den üblichen Lösung sich, ohne zu schm., bei 208°. *Wismutverb. der Oxysalic* $(\underset{[1]}{-OH}, \underset{[4]}{-OH}, \underset{[6]}{-COOBiO})$, kleine, gelblich weiße, durchsic unl. in den üblichen Lösungsmitteln, zers. sich, ohne zu 200°. Alle 3 Verbb. besitzen die Eigenschaften der Wis lassen sich nur von dem wasserfreien Wismutoxyd ausgeh Das wasserhaltige Wismutoxyd wird von den Säuren nich

A. Desmoulière. Über das normale Vorkommen vo in einer gewissen Anzahl von Pflanzen aus der Familie in der Ringelblume, in den Kirschen und Vogelkirschen [2]). nach, daß die schon von Mandelin in verschiedenen Pfla Familie der Violaceen nachgewiesene *Salicylsäure* sich in

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 36—38. — [2]) J. Pharm. 121—125; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1356 f.

Glucosides vorfindet, aus welchem bei der Zers. in Ggw. eines Ferments *Salicylsäure-Methylester* entsteht. In der ficinalis, sowie in den Kirschen und Vogelkirschen fand Vf. nge Menge *Salicylsäure*. *Wt.*

obry de Bruyn und S. Tijmstra. Über den Mecha-Synthese der Salicylsäure. (9. Beitrag zum Studium der ren Atomverschiebungen [1]). — Vf. weist nach, daß die all-ahme über den Mechanismus der Synthese der *Salicylsäure*, bei der Einw. von CO_2 auf Na-Phenolat zunächst Na-at entstehe, das sich dann in Na-Salicylat umlagere, nicht t. Nach seiner Ansicht verbindet sich die CO_2 mit dem zu der mit dem Na-Salicylat isomeren *Na-Phenol-o-carbon-* bei 160° mit Na-Phenolat unter Bildung von Phenol und icylat reagiert. *Na-Phenol-o-carbonsäure*, $C_6H_4(ONa)COOH$, ndiges Erhitzen von Na-Phenylcarbonat im geschlossenen 0°, feines, fast weißes, nicht hygroskopisches, kristallini-liefert beim Behandeln mit CH_3J Salicylsäure-Methyl-nd Na-Salicylat sich beim Erhitzen mit CH_3J nicht ver- *Wt.*

Montanari. Über den Nachweis und die kolorimetrischen n der Salicylsäure [2]). — Vf. weist darauf hin, daß bei dem er *Salicylsäure* nach Spica [3]) sich niedrigere Nitrierungs-krinsäure, wahrscheinlich Nitrosalicylsäuren, bilden, welche $FeCl_3$ intensiv rot färben. Die völlige Umwandlung der n Pikrinsäure dürfte wohl nur bei längerem Kochen auch gen der Säure mit HNO_3 im Überschuß erfolgen. *Wt.*

nthaler. Über die Eisenverbindungen der Salicylsäure [4]). die bei dem Zusammenbringen von überschüssigem Fe, und W. unter Luftabschluß entstehende grüne Eisenverb. *salicylat*. Er nimmt an, daß sie vielleicht *basisch salicyl-xydul* ist oder dieses wenigstens enthält. Die aus dieser an der Luft entstehende rote Eisenverb. wäre demnach *licylsaures Eisenoxyd* anzusehen. Auf Zusatz von etwas Lsg. der roten Verb. entsteht die *violette Eisenverb.*, und bei einer bestimmten geringen Konz. der Wasserstoff-Ionen Eisenverb. beständig ist, und erst bei größerer die violette. *Wt.*

ch Brunner. Über die Einwirkung von ammoniakali-xydlösung auf Salicylsäure und Salicylaldehyd [5]). — Vf. i der Einw. von ammoniakalischer Silberoxydlsg. auf 3,5-säure *2,6-Dibrom-4-nitrophenol* entsteht, und schloß hier-h aus dem Verhalten von ammoniakalischer Silberoxydlsg. *re*, daß es nur dann gelingt, die *Isosalicylsäure* bzw. *Di-säure* [6]) zu erhalten, wenn sich gleichzeitig Nitrokörper

rav. chim. Pays-Bas **23**, 385—393. — [2]) Gazz. chim. ital. **34**, taz. sperim. agrar. ital. **37**, 15—17. — [3]) Staz. sperim. agrar. JB. f. 1895, S. 2902 ff. — [4]) Arch. Pharm. **242**, 563—566. — t. **28**, 1123—1124. — [6]) Siehe H. Brunner und A. Veillard, **26**, 1123.

bilden können, wonach die Existenz der *Isosalicylsäu*
den muß. Im weiteren weist Vf. darauf hin, daß b
ammoniakalischer Silberoxydlsg. auf *m-Methoxysali*
Wärme meistens die farblose *m-Methoxysalicylsäure*
die Einw. aber in der Kälte, so erhält man entweder
stickstoffhaltige Säure oder neben dieser noch eine i
kristallisierende, stark stickstoffhaltige Verb. vom Smp
in ihren übrigen Eigenschaften einem Nitrokörper ent
bei der Reduktion eine farblose Amidoverb. liefert.

A. Purgotti und N. Monti. Über einige neu
— Vff. fanden, daß die Homologen des Methylsalol
dem von Seitfert für die Darst. desselben angegeben
winnen lassen. *Benzoylsalol*, $C_6H_4(-OCOC_6H_5, -CO$
in alkalischer Lsg. mit Benzoylchlorid, nadelförmige, g
unl. in W., schwer l. in kaltem, ll. in sd. A., Smp. 80,
nicht mit $FeCl_3$ und gibt bei der Verseifung ein Ge
säure und Salicylsäure, wodurch es sich als nicht i
Benzoylsalol von Limpricht[2]) erwies. *Benzoylsa*
$(-OCOC_6H_5, -CONHC_6H_5)$, durch Erhitzen von
Anilin auf ungefähr 180°, farblose Nadeln, wl. in
und Chlf., Smp. 180°. *Benzoylsalicyl-o-toluidid*,
$-CONHC_6H_4CH_3)$, glänzende Kristalle, wl. in kalten
lich l. in sd. A. und Chlf., Smp. 136°. *3-Brom-5-*
bromsalol mit HNO_3, D. 1,42, farblose, glänzende Kr
gab bei der Verseifung 3-Brom-5-nitrosalicylsäure
3-Brom-5-nitrosalicylanilid, $C_6H_2BrNO_2(-OH, -C$
Bromnitrosalol und Anilin, hellgelbe Kristalle, wl. in
W., Smp. 221°. *3-Brom-5-nitrosalicyl-p-toluidid*, mit
gelbe, glänzende Nädelchen, wl. in A., unl. in W., Sm
5-nitrosalicyl-o-toluidid, Smp. ungefähr 250°. *3-Br*
phenylhydrazid, gelbe, glänzende Schüppchen, wl. i
Smp. 190°. Schließlich wiesen Vff. nach, daß das *B*
Dierbach[3]), Smp. 112°, nicht identisch ist mit dem
beschriebenen *Bromsalol* vom Smp. 98°, indem dem
stitution eines 5-Bromsalols, dem letzteren diejenige
zukommt.

Tardy. Einwirkung von Salicylsäure auf Terp
Firma Heyden hat sich ein Verfahren patentieren las
von *Borneol*, *Isoborneol* und *Campher* durch Einw.
auf Terpentinöl in der Wärme, Verseifung der gebi
Oxydation der Alkohole behufs Gewinnung von Ca
nach, daß er schon vor mehreren Jahren durch Einw
auf Terpentinöl einen kristallisierten *Borneolester* erh
fettige Kristalle, l. in A. und Ä., unl. in W., Smp. 44
Drehungsvermögen $\alpha_D = -34^0 20'$.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 267—278. — [2]) Ann. Che
1896, S. 1307 ff. — [3]) Ann. Chem. **273**, 123; JB. f. 1893,
Pharm. **24**, 21; JB. f. 1886, S. 1440. — [5]) J. Pharm. Ch

n. Über eine neue Darstellungsweise von Phenyläther-
– Beim Erhitzen einer Phenollsg. von o-chlorbenzoë-
unter Zusatz einer geringen Menge Naturkupfer C [2])
salicylsäure [3]), $C_{13}H_{10}O_3$, Smp. 113°, erhalten. Beim
zolsulfinsäure mit o-Chlorbenzoësäure entsteht in guter
ylsulfon-o-carbonsäure. *Wt.*

esellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.
Darstellung von Phenyläther-o-carbonsäure. [D. R.-P.
— Erwärmt man Salze der o-Chlorbenzoësäure mit
von Cu oder Cu-Salzen, so erhält man die *Phenyl-*
ure. Dieselbe soll als Ausgangsprod. zur Darst. von
en. *Oett.*

Umwandlung des Diphenylcarbonsäureäthers in o-Phen-
und in o-Phenoxybenzoësäure-Phenylester [5]). — Hier-
its im vorigen Jahre berichtet [6]). *Wt.*

lberg. Über eine neue Darstellungsweise von Alphyl-
[7]). — Nach dem Befund von F. Ullmann [8]) läßt sich
r o-Chlorbenzoësäure unter Verwendung von Cu als
t gegen den Phenol-, Amin- und Benzolsulfinsäure-Rest
f. fand, daß dieser Austausch auch gegen den Thio-
ndet. Sie erhielt beim Erhitzen von Thiophenolnatrium
oësaurem Kalium und etwas Naturkupfer C [9]) *Phenyl-*
und in analoger Weise *p-Tolylthiosalicylsäure* und
säure. *Phenylthiosalicylsäure* [10]), $C_{13}H_{10}SO_2$, schnee-
ll. in A., Bzl. und Ä., kaum l. in kaltem W., Smp. 166
ylthiosalicylsäure, $C_{14}H_{12}SO_2$, aus p-Thiokresolnatrium
oësaurem Kalium, ll. in A., Ä. und Bzl., kaum l. in
215 bis 216° (korr.). *β-Naphtylsalicylsäure*, $C_{17}H_{12}SO_2$,
tolnatrium und o-chlorbenzoësaurem Kalium, weiß-
hen, ll. in Ä. und Bzl., kaum l. in W., Smp. 200 bis
Wt.

und E. Uhlfelder. Über die Darstellung von
[1]). — Vff. erhielten *Anisoylperoxyd*, C_6H_4=(–OCH_3,

H_3O–)=C_6H_4, durch Eintragen einer Lsg. von Anisoyl-
n in ein Gemisch von 3%igem H_2O_2 und Pyridin,
Masse, verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platin-
Kapillarröhrchen, läßt sich am besten aus Essigester
, Smp. 128°. *Wt.*

nd A. Robyn. Über zwei neue Phenoxybenzoësäuren [12]).
durch Einw. von Na_2CO_3 auf p- und o-Kresolcarbonat
benzoësäuren dar. *p-Kresyloxy-p-kresyl-o-methylsäure*

53—854. — [2]) Ber. 29, 1878; JB. f. 1896, S. 1141. — [3]) Siehe
02; JB. f. 1888, S. 1942 f. — [4]) Patentbl. 25, 612. — [5]) Bull.
250—257. — [6]) JB. f. 1903, S. 1359. — [7]) Ber. 37, 4526—4527.
83; 37, 853. — [9]) Ber. 29, 1878; JB. f. 1896, S. 1141. —
und Schultess, Ann. Chem. 263, 4; JB. f. 1891, S. 1526 ff.
24. — [12]) Bull. soc. chim. [3] 31, 264—267.

(Dimethyl-4, 4'-phenoxy-o-benzoësäure), CH_3–C_6H_4 –COOH), durch Erhitzen von p-Kresolcarbonat mit Na Smp. 113 bis 114°, verwandelt sich beim Erhitzen r auf 100° in *Dimethyl-4, 4'-diphenopyron*, schwach gelb Nadeln, Smp. 142°. *o-Kresyloxy-o-kresyl-o-methylsäur phenoxyphenmethylsäure-6)*, aus o-Kresolcarbonat mit Na verwandelt sich beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 1 *diphenopyron* vom Smp. 172°.

Alexander McKenzie. Die Esterifizierung vo mit Menthol und Borneol [1]). — Die Resultate der U Vfs. lassen sich in folgendem zusammenfassen: Die be *r-Mandelsäure* mit l-Borneol unverestert bleibende S als linksdrehend, und das gebildete Estergemisch liefe linksdrehende Säure. Bei der fraktionierten Hydrolys *säure-l-Bornylesters* wurde zu Anfang eine linksdrehen eine inaktive Säure erhalten. Aus der am Anfang d *dl-Mandelsäure-l-Menthylesters* gewonnenen rechtsdrehe *d-Mandelsäure* isoliert. Je nach der Menge des ange liefert der *dl-Mandelsäure-l-Menthylester* beim Beginn Hydrolyse eine rechts- oder eine linksdrehende Säure. *säure-l-Menthylester* ist eine zum Teil racemische Ver nicht durch wiederholte Kristallisation in d-Mandelsäu und l-Mandelsäure-l-Menthylester spalten. Das l-ma endlich unterliegt beim Erhitzen mit einem großen KOH in wäss. oder alkoh. Lsg. einer vollständiger *dl-Mandelsäure-l-Menthylester*, federförmige, asbestar P. Ä., Nadeln aus A., ll. in Bzl., Chlf., schwer l. in I A., Smp. 85 bis 86°, $[\alpha]_D^{18^0} = -74{,}2^0$.

Hugo Bauer. Zur Darstellung von Dialkylph Darst. der Dialkylphtalide gelingt leicht und mit gu Grund der Grignardschen Rk. durch Einw. der Mag auf Phtalsäureanhydrid. *Dimethylphtalid*, $C_{10}H_{10}O_2$, säureanhydrid und 2 Moll. Magnesiummethyljodid, sc in A. und Ä., schwer l. in sd. W., Smp. 67 bis 68°, S Die Rk. verläuft in der Weise, daß sich zuerst o-Ox säure bildet, welche aber nicht existenzfähig ist, sond Anhydridbildung das Phtalid liefert. *Mononitrodimethyl* feine, verfilzte Nadeln, Smp. 131 bis 132°. *Diäthylp* schöne, große, farblose Pyramiden, Smp. 54°. *Monon* $C_{12}H_{13}NO_4$, schwach gelb gefärbte Nadeln, Smp. 103

J. Sack und B. Tollens. Über das Vorkomme den Beeren des Flieders [Sambucus nigra L.] [3]). — Vff handensein von *Tyrosin* in den Beeren des Flieders nach. Dasselbe wurde durch das Cu-Salz identi $C_9H_{11}NO_3$, wl. in A., Ä. und kaltem W., ll. in sd *Cu-Salz*, $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$, dunkelblaue Nädelchen.

---

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 378—386. — [2]) Ber. **37**, 735—7 S. 4115.

ɟab. Bertrand. Über die Beziehungen des Nierenchromogens m Tyrosin [1]). — Nach Untersuchungen von Gessard [2]) entsteht ırbsubstanz, welcher der Nierensaft seine Rotfärbung in Berührung er Luft verdankt, durch Einw. der *Tyrosinase* auf das *Tyrosin.* nd, daß die zwischen der Farbsubstanz der Nierendrüsen und dem *in* vorhandene Beziehung aber komplizierter ist, als wie Gessard nimmt, indem die Bildung der Farbsubstanz nicht auf einer ein- ı Wirkung der Tyrosinase beruht. Die Farbsubstanz ist *Epi- in* (auch Suprarenin, Adrenalin genannt), $C_9H_{13}NO_3$, welches sich em *Tyrosin*, $C_9H_{11}NO_3$, durch den Mehrgehalt von 2 H unter- et und ein zweites, dem ersten benachbartes Phenylhydroxyl t. Dadurch muß es sich durch die Lakkase leicht oxydieren lassen, uch, wie Vf. sich überzeugte, leicht eintritt, und wodurch schnell on Gessard mit der Einw. der Tyrosinase auf das Tyrosin in von O verglichene Rotfärbung der Nierendrüsen erzeugt wird. *Wt.*

Ians Meyer. Über isomere Ester von o-Aldehydsäuren [3]). — ellte *isomere Ester der Mucobromsäure* und *Phtalaldehydsäure* Behandeln der Säuren mit $SOCl_2$ und danach mit Methyl- ol bzw. Äthylalkohol dar. *Mucobromsäure-Pseudomethylester*, H_3–CBr=CBr–CO–O, Sdp. 249 bis 251°, erstarrt zu einer weißen, ı Kristallmasse. *Wahrer Mucobromsäure-Methylester*, COH–CBr –$COOCH_3$, flüssig, Sdp. 230 bis 234°. *Wahrer Phtalaldehyd- Methylester*, entsteht auch beim Erhitzen der Phtalaldehydsäure Iethylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4, farbloses lp. 220 bis 222°. *Isomerer, kristallisierbarer Ester*, aus der Säure Iethylalkohol, Sdp. 242 bis 245° unter geringer Zers. *Wahrer ıldehydsäure-Äthylester*, farbloses, nahezu geruchloses Öl, Sdp. 240 3° unter geringer Zers. *Phtalaldehydsäure-ψ-Äthylester*, aus der mit Äthylalkohol und H_2SO_4, lange, feine Nadeln, Smp. 64°, 255 bis 260° unter geringer Zers. Bei der Einw. von $SOCl_2$ auf ldehydsäure entsteht stets noch ein Nebenprod. in Gestalt eines sen, schweren Kristallpulvers vom Smp. 202 bis 210°, welches sich Erhitzen mit W. auf 160° zum größten Teil in Phtalaldehydsäure ndelt. *Wt.*

ılexander McKenzie. Studien über asymmetrische Synthese. uktion von Benzoylameisensäure-Menthylester. II. Einwirkung von esiumalkylhalogeniden auf Benzoylameisensäure-Menthylester [4]). — es nach, daß der bei der Reduktion von Benzoylameisensäure- ıthylester mit Al-Amalgam entstehende dl-Mandelsäure-l-Men- ter aus einem Gemisch von d-Mandelsäure-l-Menthylester und delsäure-l-Menthylester, letzterem in geringem Überschuß, besteht. er Hydrolyse mit alkoh. KOH liefert er i-Mandelsäure. Bei der von Äthylmagnesiumbromid bzw. Methylmagnesiumbromid auf enzoylameisensäure-Menthylester wurde eine *linksdrehende Phenyl- lycolsäure* bzw. *Phenylmethylglycolsäure* erhalten, dagegen entstand

---

) Compt. rend. 138, 649—650. — [2]) Daselbst, S. 586. — [3]) Wien. Akad. 13, IIb, 122—130. — [4]) Chem. Soc. J. 85, 1249—1262.

bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf den I säure-Menthylester nur *i-Benzilsäure.* Es wird hier as-C-Atom gebildet, wie es bei der Bildung der linksdre äthyl- und Phenylmethylglycolsäure der Fall ist. *säure-l-Menthylester*, $C_{18}H_{24}O_3$, Nadeln aus A., Sn $[\alpha]_D^{20^0} = -44{,}4^0$. *d-Mandelsäure-l-Menthylester*, C winkelige Tafeln, Smp. 99 bis 100°, $[\alpha]_D^{20^0} = -7{,}6^0$ *l-Mandelsäure-l-Menthylester*, lange Nadeln, Smp. 81 $= -138{,}6^0$ in alkoh. Lsg. *Benzoylverb.* desselben, rec feln, Smp. 54 bis 55°, $[\alpha]_D^{16^0} = -119{,}8^0$ in alkoh. Lsg. *Phenyläthylglycolsäure*, zu Rosetten vereinigte, rechtw $[\alpha]_D^{19^0} = -1{,}03^0$ in alkoh. Lsg. *Linksdrehende Ph säure*, Smp. 88°, $[\alpha]_D^{18^0} = -9{,}5^0$.

Knut T. Stroem. Polymere Cumarsäuren. (teilung[1]). — Vf. fand, daß die *o-Cumarsäure* unter Lichtes sich zu der *Biscumarsäure*, $(C_9H_8O_3)_2$, polyn Säure ist zweibasisch und schm. noch nicht bei 275 Temperatur schm. sie unter Spaltung in Cumarin und e sublimierenden Körper. Beim Kochen mit Eisessig ver unter Abspaltung von 2 Moll. W. in ein *Biscumarin*, Doppellacton aufzufassen ist; kleine, nadelförmige Kris chen, die bei 275° noch nicht schm. Auch die am alkylierten Cumarsäuren polymerisieren sich am Licht, beide stereoisomeren Formen dieser Säuren das gleiche prod. Die so gewonnenen Säuren sind im Gegensatz zu lichen in A. sehr schwer l., sind zweibasisch, werden b Eisessig nicht verändert und liefern 5 Moll. Kristallwa Ca-Salze und in Nadeln kristallisierende Ester. Es wur Die *Bisäthylcumarsäure*, Smp. 273 bis 274°, die *Bispr* Smp. 254°, die *Bisisopropylcumarsäure*, Smp. 264°, u *cumarsäure*, Smp. 236°.

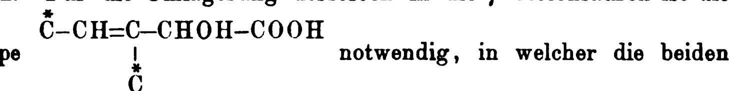
W. Borsche. Über die Konstitution der Cum Durch Überführung der *Cumarinsäure* in das *Benzolazoc* auch mit Hilfe der Perkinschen Synthese aus dem aldehyd gewonnen werden kann, wies Vf. nach, daß di und die *Cumarsäure* die gleiche Struktur besitzen un möglichen stereoisomeren Formen der *o-Oxyphenylac* trachten sind. *Benzolazocumarin*, $C_{15}H_{10}N_2O_2$, entst Behandeln von cumarinsaurem Kalium in der Kält azoniumchlorid und auch beim 8stündigen Erhitzen salicylaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat und Ess auf 180°, glänzende, hellbraune Blättchen, Smp. 158°.

E. Erlenmeyer jun. Über α-Ketonsäuren und lungen[3]). — Vf. gibt eine Übersicht über die bei der v schiedenen Schülern unternommenen Untersuchung übe und ihre Umwandlungsprodd. gewonnenen Resultate, ih

---

[1]) Ber. 37, 1383—1386. — [2]) Daselbst, S. 346—348. — 333, 160—227.

hungen zueinander und die daraus zu ziehenden Schlüsse. Nach-
r die verschiedenen synthetischen Methoden zur Darst. von α-Keton-
n besprochen, zeigt er, daß die *Phenylbrenztraubensäure* sich mit
neisten aromatischen Aldehyden zu Oxolactonen vereinigt, während
her nicht gelang, Fettaldehyde in die Rk. einzuführen, und daß
r Einw. von 2 Moll. Benzaldehyd auch auf 1 Mol. Brenztrauben-
ein als *α-Oxo-β-benzyliden-γ-phenylbutyrolacton* bezeichnetes α-Oxo-
n erhalten wird. Die α-Oxolactone vermögen teilweise bei ge-
ssenem Lactonringe Salze und Ester zu bilden, und alle Na-Salze
ben lassen sich in die Benzoylverbb. überführen. Die Acetylierung
gt schon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Während einige
lactone beim Erhitzen leicht in CO, CO_2 und einen ungesättigten
nwasserstoff zerfallen, destillieren andere unzers. über. Durch die
. stereoisomerer α-Oxolactone gelang der Nachweis, daß dieselben
etoformel besitzen und wirkliche Oxolactone darstellen. Bei der
ktion der α-Oxolactone mit Na-Amalgam erhält man α-Hydroxy-
ne und bei ihrer Reduktion mit Zn-Staub und Eisessig βγ-un-
tigte α-Hydroxysäuren. Bei der Reduktion der α-Oxolactone zu
droxylactonen ergab sich, daß meistens zwei cis-trans-isomere
oxylactone gebildet werden. Merkwürdigerweise ergaben gerade
n beiden Fällen, wo bei der Kondensation zwei stereoisomere α-Oxo-
ne entstanden waren, diese bei der Reduktion nur ein Hydroxy-
n, während aus den stereoisomeren Oxolactonen der Formel C_6H_5
$_2$–CH–CO–CO–O–CH–C_6H_5 je zwei stereoisomere Hydroxylactone
anden. Die bei der Reduktion der α-Oxolactone mit Zn-Staub und
sig entstehenden βγ-ungesättigten α-Hydroxysäuren besitzen das
ögen, Br zu addieren, und verwandeln sich beim Kochen mit HCl
e γ-Ketonsäuren. Auch die beim Behandeln von Brenztrauben-
mit aromatischen Aldehyden entstehenden βγ-ungesättigten
tonsäuren liefern bei der Reduktion βγ-ungesättigte α-Hydroxy-
n. Für die Umlagerung derselben in die γ-Ketonsäuren ist die



pe C*–CH=C(–C*)–CHOH–COOH notwendig, in welcher die beiden
hlenstoffhaltige Radikale darstellen. Bei den diese Gruppe ent-
nden Säuren findet die Umlagerung so statt, daß die Hydroxyl-
pe aus der α-Stellung direkt in die γ-Stellung übertritt, während
ohlenstoffdoppelbindung von der βγ- nach der αβ-Stellung wandert.
nn bildet sich das ungesättigte Lacton, welches endlich durch HCl
e γ-Ketonsäure verwandelt wird. Auch von den α-Hydroxylactonen
man über die ungesättigten Lactone zu den γ-Ketonen gelangen.
Rkk. verlaufen aber unabhängig voneinander. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. und E. Arbenz. α-Oxolactone und ihre
andlungsprodukte. Über α-Oxo-β-benzyl-γ-phenyl-, α-Oxo-βγ-di-
yl- und α-Oxo-β-nitrophenyl-γ-phenyl-butyrolacton [1]). — Vff. stellten
ur Gewinnung der α-Oxolactone dienende *Phenylbrenztraubensäure*
Kochen des Phenylcyanbrenztraubensäureesters mit verd. H_2SO_4

[1]) Ann. Chem. 333, 228—237.

dar. Als Nebenprod. entsteht dabei noch das *α-Oxo-β-*
butyrolacton vom Smp. 171°. Die *Acetylverbindung*
–C(CH_3CO)–CO–CO–O–CH–CH_2–C_6H_5, bildet bei 91
Die *Acetylverb.* des durch Kondensation der Phenylbr
mit Benzaldehyd vermittelst konz. HCl dargestellten *α-*
butyrolactons vom Smp. 208°, $C_{18}H_{14}O_4$, schm. bei 11
Reduktion des α-Oxo-βγ-diphenylbutyrolactons mit Zn-S
säure neben Desylessigsäure und Diphenylcrotonlacton e
$C_{16}H_{14}O_3$ spaltet sich beim Kochen mit NaOH in Dib
säure und gibt beim Bromieren in Chlf.-Lsg. zwei Pr
das eine von der Formel C_6H_5–CHBr–CBr(–C_6H_5, –
durchsichtige, rhombische, sauer reagierende und be
Kristalle, das andere von der Formel C_6H_5–CH[–
–CHOH–CO] asbestähnliche, verfilzte, neutral reagie
unter Zers. schm. Nadeln bildet. Beide geben beim Er
A. alles Brom wieder ab unter Rückbildung des α-Ox
butyrolactons. Die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ muß demnach n
C_6H_5–CH=C(C_6H_5)-CHOH–COOH konstituiert sein.
phenyl-γ-butyrolacton, NO_2–C_6H_4–CH–CO–CO–O–
Nitrophenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd, mon
gelblich gefärbte Kristalle, l. in A., Ä. und Bzl., unl. in
gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine Rotfärbung. Die Umwandl
stilben durch Erhitzen über seinen Smp. gelang nich
$C_{23}H_{15}NO_6$, farblose Rhomboëder, l. in A. und Ä., s
Smp. 162°, gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. *Acetylve*
feine Nadeln aus verd. A., Smp. 118°.

E. Erlenmeyer jun. und C. Kehren. Über zw
α-Oxo-β-p-isopropylphenyl-γ-phenylbutyrolactone
wandlungsprodukte[1]). — Vff. erhielten bei der Kondensa
brenztraubensäure mit Cuminol, je nachdem dieselbe i
im Winter vorgenommen wurde, ein verschiedenes Resul
Falle entstand als Reaktionsprod. nur das *α-Oxo-β-ph*
phenylbutyrolacton vom Smp. 186°, während im letz
neben diesem noch das stereoisomere α-Oxolacton vom S
α-Oxo-β-phenyl-γ-isopropylphenylbutyrolacton vom S
–CH–CO–CO–O–CH–C_6H_4–C_3H_7, wasserhelle, tafelf
die nach Messungen von Soellner dem monosymmet
system angehören, l. in kaltem Ä. und sd. Chlf., ll. in sd.
kaltem A., fast unl. in W., gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine
grüne Färbung. *Acetylverb.*, C_6H_5–C(CH_3CO)–CO–C
–C_3H_7, farblose Tafeln, ll. in den organischen Solvent
Smp. 120°, gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. *Benzoyl*
prismatische Kristalle, Smp. 140°. *Isopropylstilben*,
–C_6H_4–C_3H_7, durch Erhitzen des Lactons über seinen

[1]) Ann. Chem. **333**, 238—254.

nde Blättchen, ll. in Ä. und Bzl., schwer l. in kaltem, A., fast unl. in W., Smp. 85°, gibt beim Behandeln mit mlsg. das *Dibromid*, C_6H_5–CHBr–CHBr–C_6H_4–C_3H_7, Blättchen aus Chlf., schwer l. in kaltem A. und Chlf., und Chlf., Smp. 181° unter Zers. *α-Hydroxy-β-phenyl-*

ylbutyrolacton, C_6H_5–CH–CHOH–CO–O–CH–C_6H_4 eduktion des Lactons mit 4%igem Na-Amalgam, farb-ischen System angehörende Nadeln, ll. in A., Bzl. und n W., Ä. und Ligroin, Smp. 169°, läßt sich durch HCl *Ag-Salz der zugehörenden αγ-Dihydroxysäure,* is dem Ba-Salz mit $AgNO_3$, weißer, flockiger Nieder-Reduktion des α-Oxo-β-phenyl-γ-isopropylphenylbutyro-taub und Eisessig entstehen 3 Prodd.: ein *ungesättigtes*

C–CH_2–CO–O–C–C_6H_4–C_3H_7, vom Smp. 124°, die $_3H_7$–C_6H_4–CO(–C_6H_5, –CH–CH_2–COOH), vom Smp. mit dem Hydroxylacton isomere *ungesättigte Säure,* =C(–C_6H_5, –CHOH–COOH), vom Smp. 136°. *Un-n vom Smp. 124°*, prachtvolle, seideglänzende Nadeln m Erhitzen mit NaOH in die γ-Ketonsäure über und

ehyd das *Kondensationsprod.*, C_6H_5–CH–C(=CHC_6H_5)

H_4–C_3H_7, prachtvolle, gelbe Nadeln, Smp. 143°. *γ-Keton-* 111°, prismatische Stäbchen aus Chlf., ll. in Ä., A., sd. l., schwer l. in W. und Ligroin. Die ungesättigte Säure feine Nadeln, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., schwer l. in W. bt mit alkoh. $FeCl_3$ keine Färbung, liefert mit Br ein nd 173° sich zers. Bromprod. und wird beim Kochen Cl in das ungesättigte Lacton und die γ-Ketonsäure *tereoisomeres α-Oxo-β-phenyl-γ-isopropylphenylbutyro-* 198°, zentrisch gruppierte Nadeln, etwas leichter l. in e das in Tafeln kristallisierende Lacton, gibt wie dieses , eine Grünfärbung und wird durch 5tägiges Kochen das in Tafeln kristallisierende Lacton vom Smp. 186° *Acetylverb.*, $C_{21}H_{20}O_4$, farblose, verzweigte Nadeln aus np. 158°, gibt mit alkoh. $FeCl_3$ keine Färbung mehr. $_{26}H_{22}O_4$, feine, weiße Nädelchen aus absolutem A.,
Wt.

eyer jun. und A. Braun. Über die Kondensation traubensäure mit Piperonal, Zimtaldehyd und Furfurol [1]). Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit Pipe-oisomere α-Oxolactone ergab, deren Verschiedenheit Soellner ausgeführte kristallographische Untersuchung le und die durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. , wurde aus Zimtaldehyd und Phenylbrenztraubensäure e Menge von α-Oxolacton erhalten, und Furfurol und bensäure gaben nur kohlige Prodd., aus welchen kein

n. **333**, 254—268.

α-Oxolacton abgeschieden werden konnte. *Leichter lös*

aus Phenylbrenztraubensäure und Piperonal, C_6H_5–CH
–C_6H_3(–O–, –O–)CH_2, kleine, sechsseitige, tafelige, m
schwer l. in kaltem A., leichter in sd. A., fast unl. in Bzl.
Smp. 208 bis 209°, gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine Grünfä
verb., $C_{24}H_{16}O_6$, feines Kristallpulver, Smp. 179°. *Acet*
schöne, farblose Nadeln aus A., ziemlich ll. in sd. A. un

Hydroxylacton, C_6H_5–CH–CHOH–CO–O–CH–C_6H
durch partielle Reduktion des Lactons mit 4 %igem
scheinend rhombische, büschelartig gruppierte Nadeln
und Bzl., Smp. 155°. *Schwerer lösliches α-Oxolacton*
traubensäure und Piperonal, $C_{17}H_{12}O_5$, tafelige, monok
in Bzl., Smp. 205°, gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine Grünfärbu
$C_{24}H_{16}O_6$, kleinkristallinische Masse, schwer l. in A., S
verb., $C_{19}H_{14}O_6$, glänzende Blättchen aus absoluten
Hydroxylacton, $C_{17}H_{14}O_5$, durch Reduktion des Lact
Na-Amalgam, schöne, farblose, rhombische Nadeln
ll. in sd. A., Bzl. und Chlf., Smp. 153°, gibt mit al

Färbung mehr. *Acetylverb.*, C_6H_5–CH–CH(COO
–C_6H_3(–O–, –O–)CH_2, farblose, glänzende Blättchen
ll. in A. und Bzl., Smp. 116 bis 117°. Das α-Hydroxy
5 stündiges Kochen mit HCl in ein Gemisch von γ-Ke
gesättigtem Lacton, durch 10 stündiges Kochen mit
die γ-Ketonsäure übergeführt. *Ungesättigtes Lacton au*
lacton vom Smp. 153°, $C_{18}H_{12}O_4$, farblose Blättchen au
A. und Bzl., Smp. 183°. *γ-Ketonsäure aus dem α-H*
Smp. 153°, CH_2(–O–, –O–)C_6H_3–CO–CH(C_6H_5)–CH
schwach gelblich gefärbte, nach Messungen von Soel
klinen System angehörende, prismatische Kristalle au
Bei der Reduktion des α-Oxolactons vom Smp. 205°
Eisessig entsteht eine *βγ-ungesättigte α-Hydroxysäure*
C_6H_3–CH=C(C_6H_5)–CHOH–COOH, in farblosen Kr
147°, welche sich beim Kochen mit HCl teilweise in
Lacton vom Smp. 183°, teilweise in die γ-Ketonsäur
umwandelt. *α-Oxolacton aus Zimtaldehyd und Phenyl*

C_6H_5–CH–CO–CO–O–CH–CH=CH–C_6H_5, schöne, fa
A., Smp. 179°, gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine grüne Färb

E. Erlenmeyer jun. und A. Lattermann. Übe
γ-methoxyphenylbutyrolacton und seine Umwandlun
Vff. erhielten das *α-Oxo-β-phenyl-γ-methoxyphenylb*

–CH–CO–CO–O–CH–$C_6H_4OCH_3$, durch Kondensa
brenztraubensäure mit Anisaldehyd vermittelst HCl
chen, ziemlich ll. in A., Bzl. und Chlf., kaum l. in W
mit alkoh. $FeCl_3$ eine grüne Färbung. Benzoylverb.,
lose Nadeln aus A., Smp. 170°. *Acetylverb.*, $C_{19}H_1$

[1]) Ann. Chem. **333**, 268—276.

us Chlf., Smp. 116°. *p-Methoxystilben*, $C_6H_5-CH{=}CH$ urch Erhitzen des α-Oxolactons über seinen Smp., farb- schwer l. in kaltem A., ll. in sd. A., Smp. 135°. *p-Methoxy-* $C_6H_5-CHBr-CHBr-C_6H_4OCH_3$, Smp. 177°, gibt beim alles Br wieder ab. Bei der Reduktion des α-Oxolactons m entstehen zwei *α-Hydroxylactone*, $C_6H_5-CH-CHOH$ H_4OCH_3, von denen das eine bei 155°, das andere bei rsteres ist in Ä. viel schwerer l. wie das letztere, beide und Chlf. und unl. in Ligroin. Das stets in größerer nde α-Hydroxylacton vom Smp. 123° wurde weiter unter- *rb.*, $C_{19}H_{18}O_5$, prachtvolle, lange, derbe Nadeln aus Chlf., *-Ketonsäure*, $CH_3O-C_6H_4-CO-CH(C_6H_5)-CH_2-COOH$, ges Kochen des α-Hydroxylactons mit HCl, Smp. 148°. tion des α-Oxolactons mit Zn-Staub und Eisessig ent- ner geringen Menge der *ungesättigten Säure*, $CH_3OC_6H_4$ $-CHOH-COOH$, vom Smp. 145° zwei ungesättigte $_4O_3$, von denen das labile den Smp. 105° zeigt, während Chlf. in farblosen, bei 122° schm. Täfelchen kristallisiert. n mit Essigsäureanhydrid wird das labile Lacton in das ert. Beide werden durch Erhitzen mit NaOH in die om Smp. 148° übergeführt. Das stabile Lacton konden- enzaldehyd zu der Verb. $C_6H_5-C-C(CH-C_6H_5)-CO-O-C$ eine Nädelchen aus sd. A., Smp. 195°. Danach hat das ie Formel $C_6H_5-C-CH_2-CO-O-C-C_6H_4OCH_3$ und das ie Formel $C_6H_5-C{=}CH-CO-O-CH-C_6H_4OCH_3$. *Wt.*

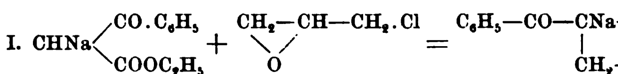
neyer jun. und F. Reis. Über das α-Oxo-β-phenyl- lacton und seine Umwandlungsprodukte [1]). — Vff. er- Reduktion des schon von E. Erlenmeyer jun. und bei der Darst. der Phenylbrenztraubensäure als Neben- en *α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolactons* mit 4%igem wei stereoisomere *Hydroxylactone* von der Formel C_6H_5 $CO-O-CH-CH_2-C_6H_5$, deren Trennung durch ihre öslichkeit in Chlf. gelang. Das darin schwerer l. bildet ige, bei 153° schm. Prismen, das darin leichter l. feine, Nadeln. Beide sind ll. in A., Bzl., Chlf., schwer l. in Ä., , geben mit $FeCl_3$ keine Färbung mehr, werden durch %iger HCl nicht verändert und geben mit Essigsäure- Zusatz von 1 bis 2 Tropfen konz. H_2SO_4 die gleiche $H_{18}O_4$, farblose, feine Nadeln aus Chlf., Smp. 142°. Das Hydroxylacton läßt sich also auf diesem Wege leicht in . überführen. Zum Unterschiede von allen bisher unter- ctonen erhält man bei der Reduktion des α-Oxo-β-phenyl- lactons mit Zn-Staub und Eisessig neben einer *Säure* als

em. **333**, 276—283. — [2]) Daselbst, S. 228; siehe diesen JB.,

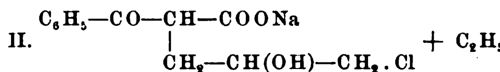
Nebenprod. das *Hydroxylacton* vom Smp. 153°. Daß das als intermediäres Prod. bildet, ergab sich daraus, daß mit Zinkacetat und Eisessig sich nicht veränderte. Di Formel $C_6H_5-CH_2=CH=C(C_6H_5)-CHOH-COOH$ und förmig gruppierte, bei 168° schm., in Bzl. und Chlf. zi und Ä. schwerer, in W. schwer l., in Ligroin unl. Nadel mit HCl verwandelt sie sich in eine isomere *Säure*, $-CH(C_6H_5)-CH_2-COOH$, vom Smp. 128°.

Charles Moureu. Über die Kondensation der A den Alkoholen. Synthese von *β*-Acetalestern[1]). — bereits im vorigen Jahre berichtet[2]). Nachzutragen ist bis jetzt nur im flüssigen Zustande kekannte *Phenylprop ester*, $C_6H_5-C\equiv C-COOCH_3$, im völlig reinen Zustand nische, bei 24 bis 26° schm. Masse bildet. *Diäthylace essigsäure-Äthylesters*, $C_6H_5-C(OC_2H_5)_2-CH_2-COOC_2$ propiolsäure-Äthylester mit Äthylalkohol, farbloses Öl, 161° (korr.), Sdp.$_{13}$ 153 bis 154°, $D._0^0 = 1,0553$, $D._0^{19}$ = *äthylacetal der Benzoylessigsäure*, große, weiße Kristalle, sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. *Di Amylpropiolsäure-Methylesters*, $C_5H_{11}-C(OCH_3)_2-CH_2$- Amylpropiolsäure-Methylester mit Methylalkohol, ölige bis 115°. *Diäthylacetal des Amylpropiolsäure-Äthyle* $(OC_2H_5)_2-CH_2-COOC_2H_5$, ölige Fl., Sdp.$_{13}$ 129 bis 1 *acetal des Amylpropiolsäure-Propylesters*, $C_5H_{11}-C$ $-COOC_3H_7$, ölige Fl., Sdp.$_{14}$ 159 bis 160°. *Amylprop ester*, $C_5H_{11}-C\equiv C-COOC_3H_7$, farbloses Öl, Sdp.$_{17}$ $D.^0 = 0,9247$. Im allgemeinen werden die Acetyler aromatischen Ester durch die Alkohole leichter gesättig der acyklischen Ester. Unter den Alkoholen ist es der welcher am leichtesten die Sättigung hervorruft.

A. Haller. Über neue Synthesen mit Hilfe von M die Methylengruppe in Verbindung mit einem oder Radikalen enthalten (I). Einwirkung von Epichlorhydri hydrin auf die Natriumverbindungen der Benzoylessi Cyancamphers[3]). — Wenn man auf eine absolut-alkoh. L *benzoylessigsäureäthylester* 1 Mol. Epichlorhydrin in der läßt, so tritt folgender Vorgang ein:



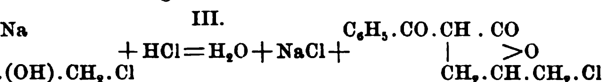
Mit H_2O bildet letztere Verb.:



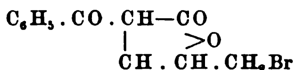
Das nach I entstandene Na-Salz konnte nicht analysiert Lösen in W. trat der Vorgang II ein. Fällt man die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 493—509. — [2]) JB. f. 1903, S soc. chim. [3] 31, 367—373; vgl. auch Compt. rend. 132, 14

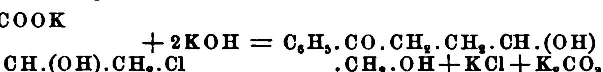
HCl, so entsteht *5-Chlor-2-benzoyl-4-valerolacton*, h der Gleichung:

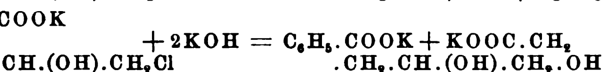


mp. 105 bis 106°, unl. in W., sehr wl. in P.Ä. Daß ie Formel unter III zukommt, geht daraus hervor, daß von Natriumbenzoylessigsäuremethylester dasselbe gend bei Anwendung von Epibromhydrin das korrespon-*-2-benzoyl-4-valerolacton,*

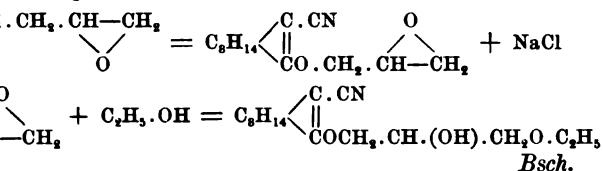


Feine Nadeln, Smp. 92 bis 93°. *Phenylhydrazon des l-4-valeroketons,* $C_{18}H_{16}O_2N_2Cl$, Smp. 148 bis 150°. — auge bildet in der Kälte aus dem gechlorten Lacton etreffenden Oxysäure. Beim Erhitzen aber tritt bei den uren gleichzeitig die Säure- und Ketonspaltung ein im Gleichungen:





tehende Ketoglycol: *4-Benzoyl-1, 2-butandiol*, $C_{11}H_{14}O_3$, 91° und bildet ein *Semicarbazon* vom Smp. 153 bis 154°. tehende *Dioxyvaleriansäure* konnte analysenrein nicht Bei der Einw. von *Epichlorhydrin* auf *Cyancampher* , daß das Epichlorhydrin auf die Na-Verb. des Cyan-Weise einwirkt, daß es mit dem Chloratom und nicht oxydgruppe reagiert. 5 g Epichlorhydrin wirkten auf er und 1,15 g Na, in 20 g absolutem A. gelöst, im Sinne eichung ein:



Bsch.

ıshton Needham und William Henry Perkin jun. sigsäure [1]). — Die Umwandlung des o-Nitrophenyl-ylesters durch Behandeln mit H_2SO_4 in den *Isatogen-* beruht nicht auf einer intermediären Bildung von *igsäure-Äthylester*; daher ist der Mechanismus der unaufgeklärt. *o-Nitrobenzoylacetoessigsäure-Äthyl-*)COCH(C_2H_3O)COOC$_2$H$_5$, durch Einw. von o-Nitro-

. J. 85, 148—155.

benzoylchlorid auf Natracetessigester, rötlichbraunes
Behandeln mit NH_3 und NH_4Cl die Acetylgruppe ab,
o-Nitrobenzoylessigsäure-Äthylesters, $C_6H_4(NO_2)COCH$
farbloses Öl, erstarrt bei — 10° zu einer durchsichtige
$C_6H_4(NO_2)COCHKCOOC_2H_5$, gelbe, kristallinische
Cu-Verb., $C_6H_4(NO_2)COCH(^1/_2Cu)COOC_2H_5$, grüne
Pulver oder violette Kristalle. Beim Erhitzen des
H_2SO_4 tritt keine innere Kondensation und Bildung
derivats ein, sondern der Ester wird zu *o-Nitr*
$C_6H_4(NO_2)COCH_2COOH$, hydrolysiert, farblose Nade
lich l. in sd. Bzl., fast unl. in P.Ä., Smp. 117 bis 120°
sich beim Kochen mit W. unter Bildung von o-Nitroa

Arnold Reissert und H. Heller. Über die Re
des 2,4-Dinitrophenylacetessigesters [1]). — Bei der R
der Einw. von 2,4-Dinitrobrombenzol auf Natriuma
stehenden beiden Verbb., des Dinitrophenylacetessiges
dinitrophenylessigesters, fanden Vff., daß letztere Ve
Reduktionsprod. in größerer Menge liefert. Dagegen
der Reduktion des Dinitrophenylacetessigesters als
Körper $C_{22}H_{26}N_4O_5$, welchen sie als *Diamidophenyl*
phenylacetessigester ansprechen, und daneben in gering
den *6-Amidomethylketol-3-carbonsäureester*. *Dinitrophe*
aus Dinitrochlorbenzol und Natracetessigester, Smp
phenylacetacetyldiamidophenylacetessigester, NH_2-C_6H
$COOC_2H_5$, $-NHCOCH(COCH_3)C_6H_3(NH_2)_2]$, aus
durch Reduktion mit $SnCl_2$ und konz. HCl, farblose
in sd. A., schwer l. in Ä., Bzl., Chlf., Smp. 217,5° unt
und W. *HCl-Salz*, $C_{22}H_{28}N_4O_5Cl_2$, farblose Blättche
N_4SO_9, schöne, glänzende Blättchen. *Na-Salz*, weiße
Niederschlag, ebenso das NH_4-Salz. *Pentaacetylve*
$(C_2H_3O)_5$, durch Kochen des Esteramids mit Essigsäu
lose Nadeln, ll. in A. und Eisessig, Smp. 167°. *Dia*
$N_4O_5(C_2H_3O)_2$, aus der Pentaacetylverb. mit NaOH,
Kristalle aus verd. A., fast unl. in Bzl., zers. sich
HCl-Salz, weißes, kristallinisches Pulver. *Tribenzoyl*
$(C_7H_5O)_3$, derbe, glänzende Kristalle, Smp. 167,5°
$C_{22}H_{24}N_4O_5(C_7H_5O)_2$, farblose Blättchen aus A., ll. in
Ligroin, Smp. 201,5°. *Diazoverb.*, $C_{22}H_{20}NO_5(N_2Cl)_2$
glänzende, grüne Blättchen, ll. in A. und W., fast un
liefert mit β-Naphtol einen schwer l., dunkelroten, m
ll., hellroten Farbstoff. *Diamidophenylacetacetyl-6-*
$C_{19}H_{20}N_4O_2$, durch 3stündiges Erhitzen des Esteram
NaOH im geschlossenen Rohre auf 100°, hellgelbe, d
sich blau färbende, bei 142,5° sich zers. Kristalle, u
ll. in Eisessig, A. und Aceton. *Tribenzoylverb.*, $C_{19}H$
derbe, farblose, bei 138° sich zers. Kristalle, ll. in A.,

[1]) Ber. **37**, 4364—4379. — [2]) Siehe Heckmann,
137; JB. f. 1883, S. 1147 ff.; von Richter, Ber. **21**,
S. 2070 ff.

6-Amidomethylketol-3-carbonsäure-Äthylester, $C_{12}H_{14}$ eduktion des Dinitrophenylacetessigesters, farblose, hen, ll. in A. und Ä., fast unl. in Bzl. und Ligroin, *l-Salz*, $C_{12}H_{14}N_2O_2 . HCl$, farblose Blättchen. *$SnCl_2$*-$_{14}N_2O_2 . HCl)_2SnCl_2$, hellgelbe Blättchen, ll. in W. und HCl. *Acetylverb.*, $C_{12}H_{13}N_2O_2(C_2H_3O)$, aus dem Ester hydrid, körnige, anscheinend rhombische, bei 340° ende Kristalle aus Nitrobenzol, fast unl. in A., Ä., Bzl., *ethylketol*, $C_9H_{10}N_2$, durch 2stündiges Erhitzen des H_2SO_4 und W. auf 40°, schwach gefärbte, schön aus- en aus A., Smp. 82°. *Pikrat*, $C_9H_{10}N_2 . C_6H_3N_3O_7$, chen, Smp. 192°. *Benzoylverb.*, $C_9H_9N_2(C_7H_5O)$, farb- emlich ll. in A., schwer l. in Bzl., Smp. 209°. *Acetyl-* $H_3O)$, farblose Blättchen aus verd. A., ll. in Eisessig, unl. in Ligroin, Smp. 180,5°. Schließlich wiesen Vff. ler 6-Amidomethylketol-3-carbonsäureester beim Ersatz über die Diazo- und Hydrazingruppe durch W. in beschriebenen *Methylketol-3-carbonsäureester* (farblose 4°) übergeht. *Wt.*

eyer jun. Über den Reaktionsmechanismus bei der $\beta\gamma$-ungesättigten α-Hydroxysäuren in die isomeren — Vf. fand für seine Annahme, daß bei der Umwand- esättigten α-Hydroxysäuren in die γ-Ketonsäuren weder noch addiert wird, daß vielmehr der Sauerstoff als von der α-Stellung in die γ-Stellung übertritt unter nderung der Doppelbindung, die Bestätigung in der ei der Umwandlung der *Phenyl-α-oxyisocrotonsäure* in *ure* als erstes Umwandlungsprod. dieser Säure das von zberger[3]) auf anderem Wege dargestellte *Δ'-Phenyl-* lten wird. *Δ'-Phenylcrotonlacton*, aus Phenyl-α-oxyiso- h Behandeln mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4, , neutral reagierendes Öl. *Wt.*

Über die Umlagerung $\beta\gamma$-ungesättigter α-Hydroxy- meren γ-Ketonsäuren[4]). — Vf. weist darauf hin, daß Erlenmeyer jun.[5]), nach welcher bei der Umlagerung α-Hydroxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren eine ng der Hydroxylgruppe aus α- in γ- und der Äthylen- in $\alpha\beta$-Stellung erfolgt, sich sehr gut mit der Annahme in Einklang bringen läßt, nach welcher das α-Hydroxyl erstoffatom als W. austritt, wenn man diesen Vorgang ntramol. Rk. auffaßt. *Wt.*

eyer jun. Über die Umwandlung der Cinnamyliden- e in δ-Benzallävulinsäure[7]). — Vf. stellte gemeinsam Cinnamylidenbrenztraubensäure dar, welche in alkoh. Eisessig mit Na-Amalgam in der Wärme zu der Säure

n. **266**, 73; JB. f. 1891, S. 1646 ff. — [2]) Ber. **37**, 3124—3128. **319**, 196. — [4]) Ber. **37**, 3981—3983. — [5]) Vgl. das vor- t. — [6]) J. pr. Chem. [2] **68**, 524, Anm.; JB. f. 1903, S. 1355. 3—1322.

C_6H_5–CH=CH–CH=CH–CH(OH)COOH reduziert
Säure diese Konstitution besitzt, ergab sich aus ihr
δ-Benzallävulinsäure. *Cinnamylidenbrenztraubensäur*
Einw. von Natronlauge auf ein Gemisch von Bren
Zimtaldehyd, orangegelbe, 1 Mol. Kristallwasser e
Smp. 75°. Die wasserfreie Säure schm. bei 107°.
=CH–CH=CH–CH(OH)–COOH, schöne, gelbliche
145°, zers. sich beim Kochen mit Natronlauge unte
Zimtaldehyd, woraus folgt, daß die Aufnahme des
Carboxylgruppe stattgefunden hat. Durch Kochen
sie in die δ-*Benzallävulinsäure* [1]) (Smp. 123°) überg
liefert einen Weg, die einfachste α-Ketonsäure, die
in die einfachste γ-Ketonsäure, die Lävulinsäure, un
Benzallävulinsäure sich in Benzaldehyd und Lävuli

S. F. Acree. Über die Esterifizierung der B
Mandelsäure [2]). — Vf. fand, daß die Esterifizierung d
ebenso auch der *Mandelsäure* nach der Methode
durch Kochen mit einem Gemisch von absolutem A.
Menge konz. H_2SO_4, bzw. durch Einleiten von HCl
Lsg. ohne Schwierigkeit gelingt. *Benzilsäure-Methyle*
$COOCH_3$, Smp. 73°. *Benzilsäure-Äthylester*, $Sdp._{21}$ 2
n-Propylester, Smp. 150°. *Benzilsäure-Isoamylester*,
Mandelsäure-Methylester, C_6H_5–CH(OH)$COOCH_3$, Sc

R. Geipert. Die Kondensation von Benzilsäu
— Im Anschluß an die Untersuchungen von A. Bi
wakowski [5]) über die Kondensation der Benzilsäu
den 3 Kresolen studierte Vf. die Kondensation der
3 Xylenolen, dem Thymol, dem Carvacrol und den
2-Oxy-4,5-dimethyltriphenylessigsäurelacton, $C_{22}H_{18}$
und o-Xylenol in Benzollsg. in Ggw. von $SnCl_4$, derb
ausgebildete Kristalle, ll. in Bzl., schwer l. in A., Sm
Kochen mit Brom in Eisessiglsg. das *Brom-2-oxy-4,*
essigsäurelacton, $C_{22}H_{17}BrO_2$, weiße Nädelchen, S
3,5-dimethyltriphenylessigsäurelacton, aus Benzilsäur
weiße Täfelchen, Smp. 170°. *4-Oxy-2,5-dimethyl*
$C_{22}H_{20}O_3$, aus Benzilsäure und p-Xylenol, in sd. A. z
bis 237° sich zers. Blättchen. *Monoacetylverb.*, $(C_6$
–O–$COCH_3$]COOH, Smp. 230 bis 231° unter Zers.
O_4Na, flimmernde Kriställchen. *Brom-4-oxy-2,5-dim*
säure, $(C_6H_5)_2C[C_6H(CH_3)_2(OH)Br]COOH$, schwach
[2,5] [4] [3?]
chen, ll. in sd. A., schwer l. in Bzl., Smp. 232 bis 2
diphenylessigsäure *(4-Oxy-2-methyl-5-isopropylt*
$C_{24}H_{24}O_3$, aus Benzilsäure und Thymol, prismatische
Ä. und Eisessig, ziemlich ll. in Chlf., fast unl. in Lig

[1]) Siehe H. Erdmann, Ann. Chem. 258, 129; JB.
[2]) Ber. 37, 2764—2768. — [3]) Ber. 28, 3252; JB. f. 1895,
37, 664—673. — [5]) Ber. 34, 3063.

ist schwer l. *Methylothymolyldimethylessigsäure-Methyl-* *xy-2-methyl-5-isopropyltriphenylessigsäure-Methylester)*, $CH_3)(C_3H_7)OCH_3]COOCH_3$, durch 7stündiges Erhitzen [2] [5] [4] enylessigsäure mit festem Ätzkali und Methylalkohol auf sserhelle Prismen, ll. in Chlf. und sd. Eisessig, Smp. 145 *rvacrolyldiphenylessigsäure (4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-* *ıre)*, $C_{24}H_{24}O_3$, aus Benzilsäure und Carvacrol, pyramiden- e aus wäss. A., ll. in sd. A., sehr schwer l. in Chlf. und 41° unter Zers. *Na-Salz* ist ll. *Ag-Salz*, $C_{24}H_{23}O_3Ag$, h gefärbter Niederschlag. *Methylocarvacrolyldiphenyl-* *ylester (4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyltriphenylessig-* *r)*, $(C_6H_5)_2C[C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)OCH_3]COOCH_3$, kurze [5] [2] [4] ch schwer l. in Methylalkohol, ll. in Chlf., Smp. 137 bis *-naphtyldiphenylessigsäurelacton*, $C_{24}H_{16}O_2$, aus Benzil- phtol, farblose Blättchen, ziemlich ll. in Bzl. und Chlf., n Ligroin. Bei der Bromierung in Eisessigsäurelsg. gibt *Brom-1-oxy-2-naphtyldiphenylessigsäurelacton*, $C_{24}H_{15}BrO_2$, men aus Eisessig, ll. in Bzl. und Chlf., schwer l. in sd. *Nitro-1-oxy-2-naphtyldiphenylessigsäurelacton*, $C_{24}H_{15}NO_4$, in Eisessigsäurelsg. mit HNO_3, D. = 1,52, goldgelbe Chlf. und sd. Bzl., sehr schwer l. in sd. A., Smp. 241°. *htyldiphenylessigsäurelacton*, $C_{24}H_{16}O_2$, aus Benzilsäure klare, derbe Tafeln, Smp. 183°, gibt bei der Bromierung das *Brom-2-oxy-1(?)-naphtyldiphenylessigsäurelacton*, sserhelle, lange Prismen, ll. in Bzl. und Chlf., schwer l. 162 bis 164°. *Wt.*

yer. Zur Kenntnis der o-Benzoylbenzoësäure [1]). — n von Haller und Guyot [2]) angegebenen Darstellungs- t Vf. den *o-Benzoylbenzoësäure-Methylester* vom Smp. 52° w. von Dimethylsulfat auf benzoylbenzoësaures Natrium, r mol. Menge A. auf eine Lsg. der Benzoylbenzoësäure und durch Einw. von CH_3J auf trockenes benzoylbenzoë- der Kälte. Der zweite, diesem isomere *Benzoylbenzoë-* *er* wurde durch Überführung der *Benzoylbenzoësäure* zw. PCl_3 in das Chlorid und Behandeln desselben mit rhalten. Derselbe ist ll. in A., Ä., Chlf., unl. in W. und s 81°. Beide Ester kristallisieren nach Messungen von dlin, die Kristalle zeigen aber vollständige Verschieden- n Ester gegenseitig umzulagern, gelang bis jetzt nicht. lorhydrat und Phenylhydrazin wirken auf beide Ester conz. H_2SO_4 löst sich der hochschm. Ester mit citronen- der niedrigschm. Ester dagegen farblos, seine Lsg. färbt mehrstündigem Stehen gelb. Freie Benzoylbenzoësäure angegelber Farbe in konz. H_2SO_4. *Wt.*

yer. Über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren [3]). — ung der Konstitution der isomeren *Benzoylbenzoësäure-*

---

[1]) ...kad. Ber. **113**, IIb, 131—142. — [2]) Compt. rend. **129**, 1215; 809. — [3]) Wien. Akad. Ber. **113**, IIb, 783—801.

ester stellte Vf. durch Einw. von reinem, farblosem $SOCl_2$ reine, kristallwasserfreie Benzoylbenzoësäure das *isomer* Gestalt eines farblosen Sirups dar. Dasselbe kondensiert in Ggw. von $AlCl_3$ zu Phtalophenon, woraus sich aber r Oxylactonformel der Säure schließen läßt, liefert mit kon bei 0° Benzoylbenzoësäureamid, was auch kein Beweis ist, d die Ketonformel zukommt, bleibt beim Erhitzen bis auf 130° was nicht auf eine Umlagerung des Säurechlorids je nach bedingungen hindeutet, geht aber beim Erhitzen bis auf in Anthrachinon über, woraus sich aber auch kein Sc Konstitution der Säure ziehen läßt. Schließlich stellte isomeren Ester der p-Oxybenzoylbenzoësäure, p-Toluyl-o und der Tetrachlorbenzoylbenzoësäure dar. *p-Oxybenzoy Methylester*, aus der Säure mit Methylalkohol und H_2SO_4 l. in konz. H_2SO_4 mit schwach citronengelber Farbe. *Ison ester*, mittels $SOCl_2$, Smp. 134 bis 135°, l. in konz. H_2SO_4 orangegelber Farbe. *p-Toluyl-o-benzoësäure-Methylester*, a mit Methylalkohol und H_2SO_4, Smp. 61°, färbt sich mit nur minimal gelb. *Isomerer Methylester*, aus dem mittel gestellten flüssigen Chloride, Smp. 71 bis 72°, färbt sich mit intensiv gelb. *Tetrachlorbenzoylbenzoësäure-Methylester*, methylsulfats, prachtvolle Nadeln, Smp. 92°. *Isomerer M* dem mittels $SOCl_2$ dargestellten Chloride, kleine Kristalle Bei der Einw. von Diazomethan auf die Benzoyl-, Toluyl chlorbenzoylbenzoësäure wurde stets nur ein einheitliche stets der niedriger schm. Ester, erhalten. Daraus ergibt freien o-Ketonsäuren weder in fester Form noch in Lsg. t mische bilden, sondern eine einheitliche Formel, und zwar w die Lactonformel besitzen. Die niedriger schm., aus den wonnenen Ester besitzen dieselbe Konstitution wie die f also wahrscheinlich auch die ψ-Form.

W. Borsche und F. Streitberger. Über α-Pheny säurenitril und α-Phenylcumarin[1]). — Vff. wiesen nach hauptung von Bistrzycki und Stelling[2]), daß sich Benz Salicylaldehyd weder mit Hilfe von Natriumäthylat, noc Natronlauge miteinander kondensieren lassen, unrichtig ist daß die beiden Körper sich in alkoh.-alkalischer Lsg. ohne je keit zu *α-Phenyl-o-oxyzimtsäurenitril* vereinigen lassen. *α-Oxy-β-phenylchinolin* überzuführen, gelang nicht. Dag durch Erhitzen mit verd. HCl leicht in *α-Phenylcumarin* dessen Umwandlung in *α-Phenylcumarsäure* nicht gelang *o-oxyzimtsäurenitril*, $C_6H_4(OH)$–CH=$C(C_6H_5)CN$, schwa derbe Nadeln, aus Methylalkohol, Smp. 104°. *α-Phenylcuma* farblose Nadeln, Smp. 140°.

Samuel Shrowder Pickles und Charles Wei Einwirkung von Anhydriden auf Organomagnesiumbro Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf α-Napht bromid[3]). — Vff. erhielten bei der Einw. von Phtalsäure

[1]) Ber. 37, 3163—3167. — [2]) Ber. 34, 3081. — [3]) Chem.

ıesiumbromid ein Additionsprod. von der Formel C_6H_4 gBr–, –CO–]O, welches bei der Behandlung mit W. und gO, HBr und die Verb. $C_6H_4[-C(C_{10}H_7)(OH)-, -CO-]O$ weiterer Einw. von W. *α-Naphtoyl-o-benzoësäure*, C_6H_4 -COOH), gab. Dieselbe wird durch konz. H_2SO_4 in *non* übergeführt. Bei der Einw. von Phtalsäureanhydrid ıesiumbromid wurde *Benzoyl-o-benzoësäure* und *Anthra-* . *Wt.*

oldschmiedt und Alfred Lipschitz. Über isomere ɛer[1]). — Vff. stellten aus der von ihnen früher schon *-Fluorenoylbenzoësäure*[2]), aus der aus dieser durch Oxy- ɪnO$_4$ gewonnenen *Fluorenonoylbenzoësäure* und aus der ben von Gabriel und Colman[3]) gewonnenen *Naphtoyl-* ukturisomere Ester dar. Es ergab sich dabei, daß alle die gleiche Farbenrk. geben wie die zugehörige freie eren Smp. besitzen und aus dem Chlorid erhalten wurden, ster mit dem niedrigeren Smp. aus dem Ag-Salz mit rch Einw. von A. und H_2SO_4 gewonnen wurden. Eine hte die Naphtoylbenzoësäure hier nur insofern, als das estellte Chlorid auch den Ester mit dem niedrigeren Smp. *orenoylbenzoësäure*, $C_{21}H_{14}O_3$, aus Fluoren und Phtal- n Ggw. von $AlCl_3$, farblose, mikroskopische Nädelchen, 30°, färbt sich mit konz. H_2SO_4 intensiv rotviolett. in weiße, verfilzte Nädelchen oder warzige Aggregate, 60°. *Oximanhydrid*, sehr schwer l. in A., Smp. unter 238°. *Methylester*, $C_{20}H_{13}OCOOCH_3$, aus der Säure mit und konz. H_2SO_4, oder aus dem Ag-Salz mit CH_3J, 8°, löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. *Isomerer* s dem durch Behandeln der Säure mit $SOCl_2$ erhaltenen ethylalkohol, Smp. 200 bis 202°, löst sich in konz. H_2SO_4 Farbe. *Fluorenonoylbenzoësäure*, $C_{20}H_{11}O_2COOH$, aus benzoësäure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lsg., Smp. 248 rr.), löst sich in konz. H_2SO_4 mit himbeerroter Farbe. $_0H_{11}O_2COOCH_3$, aus der Säure mit Methylalkohol und s dem Ag-Salz mit CH_3J, Smp. 160 bis 162°, löst sich $_4$ mit citronengelber Farbe. *Isomerer Methylester*, aus v. von $SOCl_2$, PCl_3 oder PCl_5 auf die Säure gewonnenen ethylalkohol, Smp. 184 bis 186°, löst sich in konz. H_2SO_4 e. *Naphtoylbenzoësäure-Methylester*, $C_{17}H_{11}OCOOCH_3$, nit Methylalkohol und H_2SO_4 oder HCl, aus dem Ag-Salz aus dem durch Behandeln der Säure mit $SOCl_2$ ge- ide mit Methylalkohol, große, glänzende, lichtgelbe, nach Pelikan dem monoklinen System angehörende Kri- 7 bis 120°, löst sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber, hender Farbe. *Isomerer Methylester*, aus dem durch auf die Säure gewonnenen Chloride mit Methylalkohol, e, die nach Messungen von Pelikan dem monoklinen

kad. Ber. 113, IIb, 694—707. — [2]) Ber. 36, 4034; JB. f. 1903, er. 33, 448.

System angehören, Smp. 134 bis 137°, löst sich wie di H_2SO_4 mit violetter Farbe. Von der *Fluorenonmethyl* auf den verschiedenen Wegen nur ein *Äthylester* vom und ein *Methylester* in schönen, gelben, glänzenden N 86 bis 89° gewonnen.

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Eduard Buchner und Kurt Scheda. Synthe über Cyklooctanderivate [1]). — Vff. erhielten durch Einw ester auf den *Δ'*-Cykloheptencarbonsäureester zwei is und B von der Zus. $C_8H_{12}(COOH)_2$ und durch Behan mit Diazomethan ein Additionsprod., welches ein sehr g des HCl-Salz bildete. *Δ'-Cycloheptencarbonsäure-Äthyle* aus Diazoessigsäure-Äthylester und Bzl., farbloses Öl fruchtätherartigem Geruch, Sdp.$_{14}$ 108°, entfärbt in sofort. *Säure A*, $C_8H_{12}(COOH)_2$, aus *Δ'*-Cyklohe Äthylester und Diazoessigsäure-Äthylester, lange, wei 231°, schwer l. in W., entfärbt in Sodalsg. $KMnO_4$ nich Anhydrid. Das Ba-, Ca-, Pb- und Ag-Salz sind schv $C_8H_{12}(COOH)_2$, aus *Δ'*-Cykloheptencarbonsäure-Äthyl essigsäure-Äthylester, farblose, zu Büscheln vereinigte bildet kein Anhydrid und entfärbt in Sodalsg. KMn 132°. *Chlorhydrat des Cykloheptanopyrazolincarbons* $C_8H_{13}N_2{-}COOC_2H_5 . HCl$, aus dem Reaktionsprod. des carbonsäure-Äthylesters mit Diazomethan durch Beh HCl, farblose Nadeln, ll. in W., Smp. 150° unter gering *heptanopyrazolincarbonsäure-Äthylester*, aus dem HCl-Sa fast farbloses Öl. Aus demselben den Stickstoff abzusp Cyklooctanderivat zu erhalten, gelang nicht.

Heinrich Brunner. Über den Primulacampher ihm 170 g Rohcampher, die aus 300 kg der Wurzel v durch Dest. mit Wasserdampf gewonnen waren, zur Ve seine früheren Untersuchungen über den *Primulacam* Diese Versuche ergaben, daß der Campher zwei Methoxy Bei der Verseifung mit KOH entsteht m-Methoxysal Der vom Vf. verarbeitete Campher blieb trotz aller Vers bildete eine farblose Fl., D. = 1,2155, Sdp. 255°. Die A der Formel $C_{12}H_{14}O_5$; diese scheint jedoch ebensowen welche sich aus den Methoxybestimmungen berechnet sein. Vf. hat deshalb den Campher auf synthetische stellen versucht, indem er auf das Ag-Salz der m-Me CH_3J einwirken ließ. Der so erhaltene *m-Methoxys ester*, $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OCH_3)(OH)COOCH_3(1,2,5)$ Beziehung dem obigen Campher. Auch sprechen fü

---

[1]) Ber. 37, 931—938. — [2]) Siehe Buchner und Bra 34, 989 und 990. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Ph

analytischen Daten, sowie ein *Bromderivat* des genannten
on der Zus. $C_9H_9O_4Br$. *Tr.*

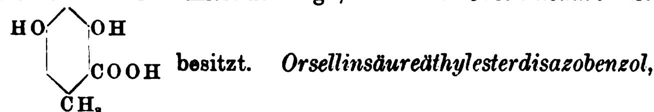
m Henry Perkin jun. und Emanuel Schieß. Derivate
ylsäure und Protokatechusäure [1]). — Hierüber wurde bereits
Jahre berichtet [2]). *Wt.*

'hibault. Über die Wismutprotokatechusäure [3]). — Vf.
899 schon von Richard dargestellte *Hydrobismutylproto-*
, $C_6H_3(=O_2BiOH, -COOH)$, durch Erhitzen von Proto-
e in wäss. Lsg. mit wasserfreiem oder wasserhaltigem Wis-
tronengelbes, kristallinisches Pulver, unl. in W. und den
tralen Lösungsmitteln, zers. sich, ohne zu schm., gegen 250°.
H_4O_5BiNa, kristallinischer Niederschlag. *K-Salz*, gleicht
e. *NH_4-Salz*, Nadeln. *Anilid*, $C_6H_3(=O_2BiOH, -CONHC_6H_5)$,
, amorphes Pulver, unl. in den neutralen Lösungsmitteln,
ne zu schm., gegen 190°. *Wt.*

'hibault. Über das Protokatechusäureanilid [4]). — Vf. wies
s nach dem von H. Schiff [5]) angegebenen Verfahren dar-
otokatechusäureanilid, $C_6H_3(-OH, -OH, -CONHC_6H_5)$,
nd Arsen enthält. Er erhielt dasselbe in völlig reinem Zu-
Einw. von $POCl_3$ auf eine Lsg. von Protokatechusäure in
r Wärme; kleine, prismatische Kristalle aus A., l. in A., Ä.,
enig l. in W., Smp. 154 bis 156°. *Wt.*

Schiff. Über die Bildung des Protokatechusäureanilids [6]).
darauf hin, daß die Angabe von Thibault [7]), daß das nach
ahren dargestellte *Protokatechusäureanilid* arsenhaltig sei,
st. Er habe das *Protokatechusäureanilid* durch Einw. von
Protokatechusäure und Behandeln der hierbei entstehenden
techuanhydridsäure mit Anilin in völlig reinem Zustande
lches Verfahren mit dem von Thibault angegebenen große
habe. *Wt.*

Henrich. Über die Konstitution der Orsellinsäure [8]). —
lurch Kuppelung von Orsellinsäureester mit 2 Mol. Diazo-
ktion des so gewonnenen Orsellinsäureesterdisazobenzols mit
onz. HCl und Abspaltung der Carboxäthylgruppe aus dem
rod. ein Diamin, welches mit dem aus dem Dinitrosoorcin
dentisch war. Hieraus folgt, daß die *Orsellinsäure* die



besitzt. *Orsellinsäureäthylesterdisazobenzol*,
$C_6(CH_3)(OH)_2COOC_2H_5$, aus 1 Mol. Orsellinsäureester und
benzolchlorid in alkalischer Lsg., 1 Mol. Eisessig enthaltende,
hrote Nadeln aus Eisessig, Smp. 186°, löst sich in konz.
intensiv orangegelber Farbe. Die Lsg. zeigt die Bülow-
cht. *Diamidoorcin*, $C_7H_{10}N_2O_2$, gab mit $FeCl_3$, NaOH,

---

. Soc. J. **85**, 159—165. — [2]) JB. f. 1903, S. 1372. — [3]) Bull. soc.
176—178. — [4]) Daselbst, S. 920—922. — [5]) Ber. **15**, 2588; JB. f.
— [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1220—1222. — [7]) Siehe das vor-
erat. — [8]) Ber. **37**, 1406—1415.

$K_2Cr_2O_7$, $NaNO_2$, NH_3 und Chlorkalklsg. die gleichen I aus dem Dinitrosoorcin gewonnene Diamid. *Dichlorhydrat* prismatische Kristalle. Die aus der *p-Orsellinsäure* durc Diazobenzolchlorid gewonnene *Benzoldisazo-p-orsellinsäure* Reduktion ein *Diamidoorcin*, welches völlig abweichende I aus Dinitrosoorcin erhaltenen zeigt. *Dichlorhydrat*, C_7H_{10} nadelförmige Kristalle. Die zu den Versuchen benutzte wurde durch Verseifung von Erythrin in Acetonlsg. mit fris Barytwasser dargestellt.

Ferd. Henrich und K. Dorschky. Über Derivate sellinsäure-Äthylesters; ein Beitrag zur Bildung der Lackmu Vff. suchten den aus Estern der Orsellinsäure bestehende Lackmusfarbstoff auf künstlichem Wege zu erhalten. Dur 1 Mol. Diazobenzolchlorid auf 1 Mol. Orsellinsäure-Äthyles scher Lsg. wurde *Benzolazoorsellinsäure-Äthylester* erhalten Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl das *HCl-Salz des Amido esters* gab. Dieser liefert bei der Spaltung mit konz. HCl des *β*-Amidoorcins, gibt mit Benzoylchlorid ein gut cha *Tribenzoylderivat* und oxydiert sich an der Luft zu einem cierenden Farbstoff, der mit den von Nietzki und Mäkler oxazinderivate erkannten Weselskischen Farbstoffen vie zeigt. Läßt man die Oxydation unter Anwendung von me NaOH und ohne Kühlung vor sich gehen, so wird die COO gespalten, und man erhält keine fluorescierende, sondern F den Oxydationsprodd. des Amidoorcins gleichen. *Benzolazo Äthylester*, büschelförmig angeordnete prismatische Nadeln orangegelber Farbe und mit stahlblauem Oberflächenglanz, Chlf., Smp. 142°, löst sich in Natronlauge mit purpurroter F H_2SO_4 mit roter Farbe. *Salzsaurer Amidoorsellinsäureester*, C_1 farblose, lange Nadeln, zers. sich bei 236°. *Tribenzoylderivat sellinsäureesters*, $C_{31}H_{25}NO_4$, feine Nädelchen, ziemlich ll. in A *kondensationsprod.* aus 1 Tl. salzsaurem Amidoorsellinsäurees Benzoylchlorid in der Wärme, erwies sich als wahrschein mit dem *μ*-Phenyl-p-oxytoluoxazol, weiße Kristalle, Smp. (unkorr.). *Benzolazoorsellinsäure*, $C_6H_5-N=N-C_6H(OH)_2$ aus Orsellinsäure und Diazobenzolchlorid, ziemlich ll. in in Bzl., zers. sich bei 191°, gibt bei der Reduktion mit Sn keine Amidoorcincarbonsäure, sondern nur *β*-Amidoorcin. *p-orsellinsäure*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, aus p-Orsellinsäure und Diazol lange, orangegelb gefärbte Nadeln, ist in den Lösungsmit l. wie das oben beschriebene Isomere, zers. sich bei 190° der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl *salzsaure Amido-p-* $C_6H(CH_3)(OH)_2(COOH)NH_2 . HCl . 2H_2O$, in schönen, weiß

Eduard Knorr. Aktive p-Methoxymandelsäuren [3] wie die Leitfähigkeit der Benzoësäure durch ihre Umwandl säure vermindert wird, wird auch das optische Drehungsv

---

[1]) Ber. **37**, 1416—1424. — [2]) Ber. **22**, 3020; **23**, 718 S. 1433 ff.; f. 1890, S. 1251 ff. — [3]) Ber. **37**, 3172—3176.

ndelsäure durch den Eintritt der Methoxylgruppe vermindert, indem optisch aktiven p-Methoxymandelsäuren das Licht weniger drehen, die aktiven Mandelsäuren selbst. Zur Darst. der optisch aktiven thoxymandelsäuren verfährt man in der Weise, daß man das Anisehydcyanhydrin in den salzsauren Imidoäther, diesen in den p-Methmandelsäureester überführt, diesen zu der r-p-Methoxymandelsäure seift und diese nach dem Vorgang von Rimbach[1]) vermittelst des choninsalzes in die optisch aktiven Säuren spaltet. *Anisaldehydcyanrin*, konzentrisch gruppierte Prismen, ll. in A., Ä., Bzl., schwer l. in Smp. 65 bis 67°. *p-Methoxymandelsäure-Äthylester*, $C_{11}H_{14}O_4$, elförmige Kristalle, Smp. 47 bis 48°. *p-Methoxymandelsäureamid*, $H_{11}NO_3$, seideglänzende Blättchen, Smp. 163 bis 164°. *r-p-Methoxyndelsäure*, $C_9H_{10}O_4$, farblose Blättchen, ll. in A. und Ä., Smp. 108 109°. *Cinchoninsalz der d-p-Methoxymandelsäure*, Smp. 160°. *choninsalz der l-p-Methoxymandelsäure*, Smp. 174 bis 175°. Die den aktiven Säuren schmelzen bei 104 bis 105° und kristallisieren W. nach Messungen von Zambonini in großen, 2 Moll. W. enttenden, monoklin-sphenoidischen Kristallen. Die wasserfreie *d-p-Methmandelsäure* kristallisiert ebenfalls monoklin-sphenoidisch, die *-Methoxymandelsäure* dagegen monoklin-prismatisch. Die spez. Dreng der Mandelsäure wird durch den Eintritt der Methoxylgruppe in astellung um etwa 10° verringert. *Wt.*

Edgar Wedekind. Über die Einführung von Stickstoff in die toninmolekel und das physiologische Verhalten einiger Santoninfe[2]). — Vf. suchte ein *Amidoderivat des Santonins* bzw. *Desmotropotonins* darzustellen, erhielt aber bei der Reduktion von Benzolazomotroposantonin mit $SnCl_2$ und HCl statt des gesuchten Derivates HCl-Salz der *aminodesmotroposantonigen Säure.* Analoge Verbb. stehen bei der Reduktion der benzolazosantonigen bzw. benzolazomotroposantonigen Säure. Die mit dem HCl-Salz der aminodesmoposantonigen Säure, mit Santonsäure und Desmotroposantonin antellten physiologischen Versuche ergaben, daß alle Veränderungen Bau der Molekel die Toxizität des *Santonins* aufheben. *Wt.*

C. Harries und A. Staehler. Zur Kenntnis der Santonsäure[3]). Vff. fanden, daß der *Santonsäure-Methylester* bei der Reduktion sich ein gesättigtes Keton verhält, indem er dabei in den *Santolsäurethylester* übergeht. Dieser wird durch Essigsäureanhydrid in den *cetylsantolsäure-Methylester* übergeführt. Hieraus geht hervor, daß *Santonsäure* kein $\alpha\beta$-ungesättigtes Keton ist, sondern daß in ihr rscheinlich eine $\alpha\beta$-ungesättigte Säure vorliegt. *Santonsäurethylester*, $C_{15}H_{19}O_4-CH_3$, durch 4 stündiges Kochen von 50 g Santonre mit 250 ccm Methylalkohol und 5 g konz. H_2SO_4 erhalten, Smp. , geht beim Behandeln in methylalkoh. Lsg. mit $2^1/_2$%igem Natriumalgam in den *Santolsäure-Methylester*, $C_{15}H_{21}O_4-CH_3$, über, lange, ße Nadeln, Smp. 111 bis 114°. *Diacetylsantolsäure-Methylester*, $C_{14}H_{19}$ OCOCH$_3$, $-OCOCH_3$, $-COOCH_3$), weiße Blättchen, Smp. 151°. *Wt.*

[1]) Ber. **32**, 2385; JB. f. 1899, S. 1791. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **43**, —248; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1380. — [3]) Ber. **37**, 258—261.

Federico Millosevich. Über die Kristallform aktiven Verbindungen und speziell einer teilweise ra aktiven Verbindung[1]). — Vf. hat einige von A. Andreoc Santoninderivate kristallographisch untersucht. Das *d-Ac santonin (Acetylisodesmotroposantonin)* und das *l-Acetyldesm* $C_{15}H_{17}O_2$–O–C_2H_3O, Smp. 154°, kristallisieren beide tri edrisch, und zwar sind die Kristalle der beiden isomere tisch. Das *r-Acetyldesmotroposantonin,* Smp. 145°, krist Das *d-Acetyldesmotroposantonin*, Smp. 156°, ist, trotzd trimetrisch kristallisiert, doch von dem bei 154° schm. Ace santonin kristallographisch bestimmt verschieden. Das linksdrehende, teilweise racemische und aktive *Acetyldesm* Smp. 142°, kristallisiert monoklin hemimorph. Währen des d- und l-Acetyldesmotroposantonins vom Smp. 154° un desmotroposantonins keine Triboluminescenz und die keine Spaltbarkeit zeigen, besitzen das d-Acetyldesmotro Smp. 156° und das doppelt- und linksdrehende Ace santonin ausgesprochene Triboluminescenz und vollk barkeit.

Paul Thibault. Über die Verbindungen von Wis säure und Mellithsäure und das pyrophorische Wismut[2]). — 3 Phtalsäuren auf wasserhaltiges Wismutoxyd nicht einw nur die o-Phtalsäure mit wasserfreiem Wismutoxyd unt $[C_6H_4(COO)_2]_3Bi_2 \cdot {}^1/_2\,Bi_2O_3$; feine, weiße Nadeln, unl. i Lösungsmitteln, zers. sich mit W., schm. und zers. sich 300°. *Wismutverb. der Mellithsäure*, $C_6(CO_2)_6Bi_2$; wei förmigen Kristallen bestehende Verb., unl. in den übli mitteln, zers. sich nicht beim Kochen mit W., schm. und bei 210°, verwandelt sich beim Erhitzen im luftleer g schlossenen Rohre über 350° in *pyrophorisches Wismut*; Kohle und sehr fein verteiltem Bi bestehende, an der l entzündende Masse.

Rudolf Andreasch. Über einige Phtalylderivate propionsäure[3]). — Vf. beschreibt die Darst. folgender V *α-aminopropionsäureäthylester*, $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO$ $COOC_2H_5$, entsteht beim Erhitzen von Phtalimidkalium propionsäureester auf 140°. Das Reaktionsprod. erhält in tafelförmigen, bei 65° schm. Kristallen. Bromierung sow mit $ClSO_3H$ hatten nicht den gewünschten Erfolg. Einv auf den Ester führte zur Spaltung desselben in Alanin u analog verlief die Spaltung beim Erhitzen des Esters m im Rohre. *Phtalyl-α-aminopropionsäurephenylester*, $C_{17}H_1$ wenn man Phtalylalanin mit Phenol und $POCl_3$ auf de erhitzt. Feine, weiße, bei 99° schm. Nadeln. *Phtalyl-α säure (Phtalylalanin)*, $C_{11}H_9O_4N$, entsteht in vorzügli wenn man Alanin mit Phtalsäureanhydrid auf 160 bi Lange, zu Büscheln vereinigte, bei 164° schm. Nadeln (au

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, I, 78—85. — [2]) Bul **31**, 135—137. — [3]) Wien. Akad. Ber. **113**, IIb, 315—325.

aminopropionsäure, $COOH.C_6H_4.CO.NH.CH(CH_3)$ *Baryumsalz* dieser Säure, $C_{11}H_9O_5NBa + 4H_2O$ (glänzen), erhält man, wenn Phtalylalaninäthylester mit $Ba(OH)_2$ Mit KOH gibt Phenylalanin das K-Salz der vorstehenden sem erhält man mit HCl die freie Säure (weiße Kristall- 129°). Bei Einw. von Phtalimidkalium auf $\alpha\beta$-Dibrom-ter wird Phtalimid zurückgebildet, und es scheint Brom- zu entstehen. *Tr.*

Koller. Wechselwirkung zwischen Phtalsäureanhydrid nen Diaminen [1]). — Während beim Zusammenschmelzen und Phtalsäureanhydrid Diphtalylimidobiphenyl-4,4' [2]) man beim Kochen von Benzidin mit Phtalsäureanhydrid nsion ein von diesem gänzlich verschiedenes Prod., näm-*phtalsäurediamid-4,4'*. Dasselbe liefert bei der Nitrierung rod., das beim Kochen mit verd. Sodalsg. in *4-Amido-l-4'-phtalaminsäure* und beim Behandeln mit über-moniak in der Kälte in *o-Nitrobenzidin* übergeführt wird. *lsäurediamid-4,4'*, $C_{20}H_{14}N_2O_2$, kleine, gelbgrüne Körner, n und Säuren, Smp. über 300°. *o-Mononitrobiphenylen-id*, $C_{20}H_{13}N_3O_4$, aus dem Diamid in konz. H_2SO_4 mit KNO_3 in konz. H_2SO_4, gelbe Nadeln, unl. in Alkalien np. 225°. *4-Amido-3-nitrobiphenyl-4'-phtalaminsäure*, orangegelbe Nadeln aus verd. A., sll. in kalter Sodalsg., *-Nitrobenzidin*, schöne, rote Nadeln, Smp. 190°. *Wt.*

chs und Al. Ludwig. Über die Einwirkung magnesium-rbindungen auf alkylierte Phtalimide [3]). — Nach den n der Vff. reagiert 1 Mol. Alkylphtalimid nicht mit 2, Mol. Alkylmagnesiumbromid, wobei Verbb. entstehen, chend der in der Indolreihe üblichen Nomenklatur als zeichnet werden. *3-Methyl-2-äthyl-3-oxyisoindolinon-(1)*, s *Äthylphtalimid* und Methylmagnesiumbromid, kleine, 93 bis 94° schm. Blättchen, ll. in den meisten Lösungs-r l. in Ä., unl. in Alkalien. *2,3-Diäthyl-3-oxyiso-* $C_{12}H_{15}NO_2$, aus Äthylphtalimid und Äthylmagnesium-bische Würfel, ll. in A., Smp. 129 bis 130°. *2-Äthyl-xyisoindolinon-(1)*, $C_{16}H_{15}NO_2$, aus Äthylphtalimid und umbromid, prismatische Nadeln, Smp. 166 bis 167°. $H_{15}NO_2.HCl$, hexagonale Prismen, schm. unter Zers. und gibt beim Erhitzen mit HCl im geschlossenen Rohre 0° *o-Benzoylbenzoësäure*. Im Gegensatz zu den Alkyl-rbindet sich Alkylsaccharin mit 2 Moll. Alkylmagnesium-vermutlich Monoalkylsulfonamide von tertiären Alkoholen, -OH, $-SO_2-NH-R$], entstehen. Aus Äthylsaccharin und mbromid entstand eine Verb. in schön ausgebildeten unl. in W., Smp. 99 bis 100°. Aus Äthylsaccharin und umbromid wurde ein weißer Körper gewonnen, unl. in W., O_4 mit intensiv rotgelber Farbe, Smp. 184 bis 185°. *Wt.*

, 2880—2883. — [2]) Siehe C. Bandrowski, Ber. 17, 1181; 54 ff. — [3]) Ber. 37, 385—390.

Constantin Béis. Einwirkung der gemischten Orga verbindungen auf Phtalimid und Phenylphtalimid [1]). — Vf. Einw. von Mg-Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylbromid auf *Pht* welche er als *Isoindolone* bezeichnet, indem er den Körper –CH=)N *Isoindolon* benennt. *Äthylisoindolon*, bei 210° sc *Isobutylisoindolon*, bei 180° schm. Kristalle. *Isoamylisoind* schm. Kristalle. Alle 3 Verbb. sind fast unl. in W. u üblichen, organischen Lösungsmitteln. Sie sind keine Nit man annehmen könnte.

Constantin Béis. Einwirkung der gemischten Orga verbindungen auf Phtalimid und Phenylphtalimid [2]). — V dings die von ihm bei der Einw. der gemischten Orga verbb. auf *Phtalimid* und *Phenylphtalimid* erhaltenen *indolone* [3]) bezeichneten Verbb. als Derivate des *Phtalimid*

Richard Meyer. Die Konstitution der Phtaleïnsalz rend dem *Fluoresceïn* sowohl als solchem, wie in den Salze Formel erteilt wird, um sowohl seine eigene, als auch die F Salze zu erklären, haben vom Vf. angestellte Versuche übe *phtaleïn* und das *Hydrochinonphtaleïn* für die Annahme ei Konstitution der Phenol- und Hydrochinonphtaleïnsalze erbracht. Sie entschieden vielmehr für die lactoide Forme Die Färbung der Phenol- und Hydrochinonphtaleïnsalze Ansicht des Vfs. vielleicht auf „*Halochromie*" beruhen, Worte Baeyer die Eigenschaft des farblosen Dibenzalace gefärbte Salze zu bilden, bezeichnet.

Arthur George Green und Arthur George Perk stitution des Phenolphtaleïns [5]). — Vff. fanden, daß eine schüssiges KOH entfärbte *Phenolphtaleïnlsg.* ohne Wieder Färbung vollständig neutralisiert werden kann, wenn man Temperatur vorsichtig mit verd. Essigsäure titriert. Wir neutrale Lsg. gekocht, so tritt die rote Farbe in ihrer vol wieder auf, und die Lsg. wird alkalisch. Nach Ansicht d sich diese Beobachtungen nicht auf Grund der Ostwald lytischen Hypothese, wohl aber durch die chinoide The wenn man annimmt, daß die Farbumschläge auf dem Übe Chinonform in die Benzolform und umgekehrt, also auf Hy Dehydrierung beruhen.

Walther Straub. Chemismus der Wirkung beli lösung auf oxydable Substanzen [6]). — Nach Untersuchu wird aus einer KJ-Lsg. bei Ggw. von *Eosin* und O_2 dur J frei gemacht, und zwar ist die Menge des in gleicher Z starken KJ-Lsgg. frei gemachten J proportional der Eosinm ist unter sonst gleichen Bedingungen die Menge J pr Länge der Zeit. In sehr verd. KJ-Lsgg. kann mit der

[1]) Compt. rend. 138, 987—989. — [2]) Daselbst 139, 61— das vorstehende Referat. — [4]) Naturw. Rundsch. 19, 121—12 90, 166—167; siehe auch Ber. 36, 2949; JB. f. 1903, S. 138 Soc. J. 85, 398—403. — [6]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. Ref. Chem. Centr. 75, II, 655.

her Dauer der Belichtung um so mehr J abgespalten dünnter die Eosinlsg. ist. Bis zur völligen Entfärbung l pro Mol. Eosin 65 Moll. O_2 nötig. Die Rk. verläuft unter Bildung von Eosinperoxyd. *Wt.*

ffmann und Alfred Beisswenger. Über das 3-Amino- Vff. stellten das *3-Aminophtalanil* aus dem 3-Nitrophtal- *Nitrophtalanilid*, durch Erhitzen von 3-Nitrophtalsäure p. 209 bis 210° unter Zers. *3-Nitrophtalanil*, durch hen des Anilids mit Eisessig; Smp. 138°. *3-Aminophtal-* O_2, durch Kochen des Anilids bzw. Anils mit Eisessig r; lange, gelbe Nadeln, ll. in Eisessig, mäßig l. in A., ., fast unl. in W., Smp. 185 bis 187°. Die Lsgg. fluores- der Natur des Lösungsmittels grün bis blauviolett. $H_{12}N_2O_3$, weiße Nadeln aus A., Smp. 191°. Ihre Lsgg. cht. *Wt.*

Heßler. Über Phenylmalonsäurenitril[2]). — Im An- ne früheren Untersuchungen[3]) über das Äthyl- und renitril und ihre Salze stellte Vf. aus dem aus Phenyl- gewonnenen Phenylcyanacetamid das *Phenylmalonsäure-* desselben dar, um weitere Belege dafür beizubringen, in derartigen Salzen an den Stickstoff gebunden ist. *säure-Äthylester*, $C_{11}H_{11}NO_2$, aus Benzylcyanid und r, farbloses Öl, unl. in W., $D.^{22} = 1,09$, $Sdp._{20}$ 165,5°, *Na-Salz*, $C_{11}H_{10}NO_2Na$, weißes, sehr hygroskopisches *lcyanacetamid*, $C_9H_8N_2O$, aus dem Ester mit konz. wäss. in kaltem W., sehr schwer l. in Ä., schwer l. in kaltem, p. 147°. *Phenylmalonsäurenitril*, $C_9H_6N_2$, aus dem Amid , weiße Kristalle, schwer l. in W. und Ligroin, ll. in A. 8 bis 69°, $Sdp._{21}$ 152 bis 153°. *Na-Salz*, $C_9H_5N_2Na$, in absolut äther. Lsg. mit Na, weißes, beim Stehen über lett färbendes Pulver. Das *Ag-Salz* ließ sich wegen digkeit nicht darstellen. *Phenylcyanessigsäure*, $C_9H_7NO_2$, des Esters, l. in W., A., Ä. und sd. Bzl., unl. in Ligroin, sich beim Erhitzen auf 150 bis 160° in CO_2 und Benzyl- *z*, $C_9H_6NO_2Ag$, weißer, körniger Niederschlag. *Phenyl- nido-Äthylester*, $C_{12}H_{14}N_2O$, aus Phenylmalonsäurenitril und Na-Äthylat, schwach aromatisch riechendes Öl, unl. und Ä., $Sdp._{16}$ 152 bis 153°, $Sdp._{22-23}$ 158 bis 159°, *nylbenzylmalonsäurenitril*, $C_{16}H_{12}N_2$, aus Phenylmalon- Benzylchlorid und Na-Äthylat, lange Nadeln aus Äther- . und A., fast unl. in W. und Ligroin, Smp. 97 bis 98°. *nessigsäure-Äthylester*, $C_{18}H_{12}NO_2$, aus dem Phenylcyan- Benzylchlorid und Na-Äthylat, dicke, farblose Fl., unl. 31 bis 233°, $Sdp._{16}$ 216 bis 217°, $D.^{22}$ 1,13. *Wt.*

w. Beitrag zur Kenntnis des Benzoylbrenztraubensäure- er Derivate[4]). — Bei der Einw. von Methylamin auf

2610—2612; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1391. — [2]) Amer. Chem. — [3]) Daselbst 22, 169; JB. f. 1899, S. 999. — [4]) Ber. 37,

Benzoylbrenztraubensäureester wird dieser, wie Vf. fan
und *Dimethoxamid* gespalten. Beim Behandeln mit 1 un
hydrat in eisessigsaurer Lsg. und mit 1 Mol. Hydraz
Lsg. gibt er den *5-Phenylpyrazol-3-carbonsäureester*, C
konzentrisch gruppierte Nadeln, l. in Ä. und Bzl., ll
Smp. 140°. Läßt man aber 2 Moll. Hydrazinhydrat
Lsg. einwirken, so erhält man neben Oxaldihydrazid
der 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäure, $C_{10}H_{12}N_4O_2$, glänz
chen aus W., Smp. 203°. Erhitzt man dasselbe m
Sieden, so verwandelt es sich unter Verlust von
5-Phenylpyrazol-3-carbonsäurehydrazid, $C_{10}H_{10}N_4O$, Sm
pyrazol-3-carbonsäure, $C_{10}H_8N_2O_2$, durch Verseifung
farblose Nadeln aus W., Smp. 231 bis 232° unter Z
studiert Vf. die Einw. von Diazoverbb. auf den Be
säureester und kondensierte die so erhaltenen fettarom
mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu
Azoisoxazolcarbonsäureabkömmlingen. *[Anilinazo-] be*
säureester, $[C_6H_5{-}N{=}N]CH(COC_6H_5)COCOOC_2H_5$,
Diazobenzolchloridlsg. und Natriumacetat, glänzende
in Ä., Bzl., Chlf., Smp. 115 bis 116°. *1,5-Diphen*
pyrazol-3-carbonsäureester, $C_{24}H_{20}N_4O_2$, aus dem
Phenylhydrazin, orangegelbe Blättchen, Smp. 148 bis
azo]-5-phenylisoxazol-3-carbonsäureester, $C_{18}H_{15}N_3O_3$,
azoester mit Hydroxylamin, gelbe Nadeln, ll. in A., unl
Smp. 99 bis 100°. Daneben entsteht noch die *4-[A*
isoxazol-3-carbonsäure, $C_{16}H_{11}N_3O_3$, schwer l. in A., l.
217°. Bei der Einw. von alkoh. Kali auf den Anilin
carbonsäureester entsteht eine *Verb.*, $C_{15}H_{11}N_3O$, in
gelben, glänzenden Nadeln, Smp. 135 bis 136°, welc
[Anilinazo]-benzoylessigsäurenitril aufgefaßt wird.
phenylpyrazol-3-carbonsäure, $C_{16}H_{12}N_4O_2$, aus [Anilin
traubensäureester mit Hydrazinhydrat, goldglänzend
ställchen, Smp. 247 bis 248° unter Zers. Daneben bi
4-[Anilinazo]-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure-Äthyl
lebhaft glänzende, rote Nadeln, Smp. 153°. *[Anilin*
traubensäure, $C_{16}H_{12}N_2O_4$, aus natriumbenzoylbrenz
und Phenyldiazoniumchlorid, feine, gelbe, bei 140 bis 150
[o-Amidobenzoësäureazo]-benzoylbrenztraubensäureeste
einer Diazoniumlsg. aus Anthranilsäure und Natriumac
Nadeln, Smp. 158 bis 160° unter Zers. *Benzoylbren*
[azobenzidinazo]-benzoylbrenztraubensäureester, $C_{36}H$
Tetrazoniumchloridlsg. aus Benzidin und Natriumacet
braunes Pulver.

Ludwig Berend und Fritz Heymann. Ü
produkte des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessig
suchten die von E. Fischer[2]) und L. Claisen[3]) besch

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **69**, 449—473. — [2]) Ber. **16**, 33
JB. f. 1883, S. 983; f. 1885, S. 1643 f. — [3]) Ann. Chem. 2
S. 1443 ff.

on- und Säurespaltung an dem aus s-Dinitrobenzoylchlorid und gester dargestellten *s-Dinitrobenzoylacetessigester* zu erproben. en, daß derselbe durch 10%iges alkoh. NH_3 bei 40° in *Dinitro-ssigester*, *s-Dinitrobenzamid*, Essigsäure und A. gespalten wird, man bei der Ketonspaltung desselben durch 30- bis 40%ige außer A., Essigsäure und CO_2 *s-Dinitrobenzoylaceton* und *s-Di-ophenon* erhält. *s-Dinitrobenzoylchlorid*, $C_6H_3(NO_2)_2COCl$, aus initrobenzoësäure mit PCl_5, blendend weiße Nädelchen aus Bzl. Smp. 74°. *s-Dinitrobenzoylacetylaceton*, $[(NO_2)_2C_6H_3CO-$, $-]CHCOCH_3$, aus dem Chlorid mit Na und Acetylaceton, glän-schwach gelblich gefärbte Nadeln aus absolutem A., färbt sich . Lsg. durch $FeCl_3$ blutrot. Aus demselben das s-Dinitroaceto-und s-Dinitrobenzoylaceton zu erhalten, gelang nicht. *s-Dinitro-cetessigester*, $[(NO_2)_2C_6H_3CO-, CH_3CO-]CHCOOC_2H_5$, aus dem mit Na und Acetessigester, weiße Nadeln aus Methylalkohol, ll. ., Bzl., Chlf. und Aceton, Smp. 88 bis 89°; färbt sich in alkoh. $FeCl_3$ rot. *s-Dinitrobenzamid*, $(NO_2)_2C_6H_3CONH_2$, prächtig de Blättchen aus W., Nadeln aus A., Bzl. und Chlf., Smp. 183°. *obenzoylessigester*, $(NO_2)_2C_6H_3COCH_2COOC_2H_5$, weiße Blättchen, ., A., Chlf., Bzl., schwer l. in Ligroin, ziemlich ll. in w. W., °. *γ-s-Dinitrophenylisoxazolon*, $C_9H_5N_3O_6$, aus dem Ester mit lamin, sll. in Chlf. und Eisessig, schwerer in A., sehr schwer l. Bzl. und Ligroin, unl. in W., Smp. 173 bis 175° unter Zers., alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine tiefrote, tintenähnliche Färbung. *l-3-s-dinitrophenyl-5-pyrazolon*, $C_{15}H_{10}N_4O_5$, aus dem Ester mit ydrazin, feine, hellgelbe Nadeln aus absolutem A., fast unl. in wer l. in Ä. und Ligroin, ll. in A., Bzl. und Chlf., Smp. 227°. *robenzoylaceton*, $(NO_2)_2C_6H_3-CO-CH_2-CO-CH_3$, glänzende, gelbliche Nadeln aus A., fast unl. in kaltem W., Smp. 121°. *nitrophenyl-5-methylpyrazol*, $C_{10}H_8N_4O_4$, aus dem Keton und nhydrat, feine, weiße Nädelchen aus A. und Chlf., Smp. 220°. *l-3-s-dinitrophenyl-5-methylpyrazol*, $C_{16}H_{12}N_4O_4$, aus dem Keton nylhydrazin, nahezu weiße, prächtig schillernde, rhombische Smp. 179°. *3-Dinitroacetophenon*, $(NO_2)_2C_6H_3COCH_3$, schwach eideglänzende Blättchen aus A., ll. in Bzl., Chlf., Smp. 82 bis *Dinitroacetophenonoxim (3-Dinitrophenylmethylketoxim)*, $C_8H_7N_3O_5$, olle, weiße Nadeln aus W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Smp. *-Dinitroacetophenonphenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}N_4O_4$, purpurfarbene aus absolutem A., Smp. 212°. *m-Nitrobenzyliden-s-dinitro-non*, $(NO_2)_2C_6H_3-CO-CH=CH-C_6H_4(NO_2)$, aus dem Keton Nitrobenzaldehyd, gelbes, mikrokristallinisches Pulver aus Eis-l. in A., Ä., W., Smp. 226°. *s-Nitroamidoacetophenon*, $C_8H_8N_2O_3$, artielle Reduktion des Ketons mit $SnCl_2$ und alkoh. HCl, citronen-konzentrisch angeordnete Nadeln, Smp. 156 bis 158°. *s-Di-etophenon*, $(NH_2)_2C_6H_3COCH_3$, durch Reduktion des Ketons und HCl, hellgelbe Blättchen aus A., große, derbe Prismen sternförmig gruppierte Nadeln aus W., Smp. 133 bis 134°. *yldiamidoacetophenon*, $C_{12}H_{14}N_2O_3$, blendend weiße Nadeln aus , sll. in A., sehr schwer l. in Bzl. und Ä., ziemlich schwer l. in . 210°. *Wt.*

Hans Stobbe. Konfigurationsbestimmung der l Methylphenylitaconsäuren. (2. Abhandlung über In Vf. erhielt bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf die M säure[2]) vom Smp. 183° *Methylindonessigsäure* ur *acetolacton*, während die Methylphenylitaconsäure gleicher Einw. *Methylphenylitaconsäureanhydrid* l wurde nachgewiesen, daß die höher schm. Methyl die cis-Konfiguration und die niedriger schm. Met die cis-trans-Konfiguration besitzt. *Methylindone* kleine, citronengelbe Prismen aus Bzl., ll. in A., Ä W., Smp. 154 bis 155°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{13}N_3$ Nädelchen, Smp. 218 bis 219° unter Zers. *Methyl* $C_{12}H_{10}O_3$, farblose, rhombische Kristalle aus Ä., sl l. in Ä., unl. in W., Smp. 179,5°, gibt bei der Ei die farblosen Salze der Oxysäure, sondern direkt Methylindonessigsäure. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{13}N_3$ (Smp. 258 bis 259° unter Zers. *Methylphenylitacon* matische Kristalle, Smp. 112 bis 114°, entsteht auc konz. H_2SO_4 auf den Methylphenylitaconsäure-Diät erwarteten α-Ketodihydronaphtalinsäureesters od esters bzw. deren zugehöriger Säuren.

C. N. Riiber. Über die beiden isomeren Hydr säuren[3]). — Vf. wies nach, daß die bei der Rec malonsäure mit Natriumamalgam entstehende *Hydr säure* die 1,4-Hydrosäure ist, da sie bei der Oxyd alkoh. Lsg. mit $KMnO_4$ in Phenylessigsäure und M wird. Beim Stehenlassen mit konz. HCl oder auc Bzl. lagert sich die 1,4- in die *3,4-Hydrocinnamy* welche bei der Oxydation Hydrozimtsäure und Oxa Hydrosäuren gehen beim Kochen mit verschiedenen l Abspaltung von CO_2 in *Hydrocinnamylidenessigsäu cinnamylidenmalonsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$, weiße, seideglä in W., A., Ä., l. in Bzl. und sd. Chlf., unl. in Ligro *Salz*, $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$, weißer, flockiger Niederschlag. aus dem Ag-Salz mit CH_3J, $Sdp._{12}$ 187°, $Sdp._{0,16}$ 12 *amylidenmalonsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$, Bündel kleiner, f Bzl., ll. in W., A. und Ä., unl. in Ligroin, Smp. 124

Elmer P. Kohler. Die Addition von saure amylidenmalonsäure[4]). — Vf. fand, daß die *Cin* sich in der Kälte mit sauren Sulfiten verbindet, wob in die β-Stellung eintritt. Läßt man ein Gemis Cinnamylidenmalonsäure und $KHSO_3$ in der Kälte s ein Gemisch von *benzalsulfoäthylmalonsaurem Kali buttersaurem Kalium*, welche durch ihre verschieden getrennt werden. *Benzalsulfoäthylmalonsaures K* $.2H_2O$, glänzend weiße Tafeln, zers. sich beim K und mit Säuren. *Saures K-Salz der Benzalsulfobutte*

---

[1]) Ber. 37, 1619—1624. — [2]) Ann. Chem. 308,
[3]) Ber. 37, 3120—3124. — [4]) Amer. Chem. J. 31, 243—

ers. des neutralen Salzes in der Wärme mit verd. HCl, Tafeln, und schwer l. in kaltem W., unl. in A. *Neutrales K-Salz*, sll. *Ca-Salz*, $C_{11}H_{10}SO_5Ca . 3H_2O$, Nadeln, mäßig l. in kaltem, etwas l. in sd. W. *Ba-Salz*, $C_{11}H_{10}SO_5Ba$, Nadeln, mäßig l. in sd. W. *ulfobuttersäure*, $C_{11}H_{12}SO_5$, farblose Nadeln, ll. in W., A., fast . und Chlf., Smp. 76°, zers. sich beim Erhitzen im geschlossenen f 125 bis 130° unter Bildung von Cinnamenylessigsäure und rch $Ba(MnO_4)_2$ in neutraler oder alkalischer Lsg. in der Haupt- Benzoësäure und Äpfelsäure, in Ggw. von Säuren aber zu hyd, Benzoësäure, SO_2 und β-Sulfopropionsäure oxydiert. Bei . von Br auf Benzalsulfobuttersäure entsteht anfangs ein roter hlag, der ein Additionsprod. von 2 Atomen Br an 1 Mol. Säure scheint. Derselbe verwandelt sich langsam in eine farblose n der Formel $C_{11}H_{11}BrSO_5$, welche aus der Benzalsulfobutter- urch Addition von 1 Mol. Br und darauf folgende Abspaltung l. HBr entstanden zu sein scheint, deren Konstitution aber nur aufgeklärt ist, als sie eine Sultonsäure zu sein scheint. *Methyl-* $_{}H_{13}BrSO_5$, große, farblose Prismen, ll. in Ä., Chlf. und sd. A., in kaltem A., unl. in W., Smp. 148°. *Äthylester*, Smp. 121°. *Wt.*

Willy Hinrichsen. Zur Kenntnis der ungesättigten Verbin-). — Vf. begründet in längeren theoretischen Ausführungen schauungen zur Theorie der ungesättigten Verbb., welche darin daß er, ebenso wie in der anorganischen Chemie, so auch zur der organischen, ungesättigten Verbb. die Existenz freier annimmt. Im weiteren zieht er die Schlußfolgerungen, welche pothese in ihrer Anwendung auf Systeme benachbarter Äthylen- der Thieleschen[2]) konjugierten Doppelbindungen, ergibt. Er dabei zur Aufstellung des Satzes, daß die Konstitution einer , welche durch Addition von Atomen oder Radikalen an un- e Körper entsteht, in erster Linie bedingt ist durch die quali- Beziehungen zwischen den Addenden einerseits und den im Mol. vorhandenen Atomen und Atomgruppen andererseits. Dabei Faktoren zu berücksichtigen: 1. der elektrochemische Charakter en Atome, an welchen die Anlagerung vor sich geht; 2. die gen der zu addierenden Komponenten zu einander; 3. der Ein- sonst noch im Mol. bereits vorhandenen Substituenten. Bezüglich ten Punktes, der Beziehungen der zu addierenden Komponenten der, wies Vf. durch gemeinsam mit W. Triepel ausgeführte über die Anlagerung von HBr und von Natriumäthylat an den *ylidenmalonsäure-Dimethylester*, $C_6H_5-CH=CH-CH=C(COOCH_3)_2$, er die Einw. von NH_3 auf *die Cinnamenylacrylsäure* und *Cinn- malonsäure* nach, daß derartige Additionen ungleichartiger n an Systeme konjugierter Kohlenstoffdoppelbindungen in allen in denen nicht besondere Affinitäten ins Spiel kommen, unter chnahme nur einer Doppelbindung in 1,2-Stellung erfolgen. *ylidenessigsäure*, Smp. 166°. *Methylester*, weiße, glänzende n, Smp. 71°. *Cinnamylidenmalonsäure-Dimethylester*, Smp. 67°.

Ann. Chem. 336, 168—227. — [2]) Daselbst 306, 87; JB. f. 1899, 1469.

HBr-Additionsprod., $C_6H_5-CH=CH-CHBr-CH(COOCH_3)_2$, g
sehr leicht zers. Öl. *Natriumäthylatadditionsprod.*, C_6H_5-CH=
$(OC_2H_5)-CNa(COOCH_3)_2$, klares, gelbes Öl. Bezüglich des
der im Mol. bereits vorhandenen Substituenten auf den Ei
Addenden ergaben gemeinsam mit M. Reimer und W. Trie
die Bromierung der p-Nitrophenylcinnamenylacrylsäure und
amenylacrylsäure angestellte Versuche, daß die Thielesche T
Partialvalenzen nicht geeignet ist, eine ausreichende Erklärun
Verhalten der Systeme konjugierter Doppelbindungen bei A
abzugeben. Die von Thiele als allgemeine Regel aufgestellte F
der Anlagerung in 1,4-Stellung bei derartigen Rkk. trifft n
stimmten Ausnahmefällen zu, nämlich dann, wenn bei gleichen
die übrigen im Mol. herrschenden qualitativen Beziehungen d
seitige Abstoßung der beiden gleichnamig elektrischen Atome be
Solche Fälle liegen z. B. vor bei der Addition von H an die P
amenylacrylsäure oder der Anlagerung von Br an das Buta
allen übrigen Fällen findet die Addition nur an eine Doppelb
nach den Umständen in 1,2- oder 3,4-Stellung statt. *p-Ni*
cinnamenylacrylsäure, tiefgelbe, breite Blättchen, Smp. 258
unter Zers. *Na-Salz* kristallisiert mit 2 Moll. Kristallwasser.
ester, citronengelbe Nadeln, Smp. 130 bis 131°. *Nitril*, klein
gelbe Nadeln aus A., ll. in sd. Bzl. und Chlf., schwer l. in kal
und Ligroin, unl. in W., Smp. 209 bis 210°. *Dibromid der*
phenylcinnamenylacrylsäure, $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH=C(-$
$-COOH)$, durch Bromieren der Säure in CS_2-Lsg., schwach
Kristalle, Smp. 207 bis 209°. *Monobromlacton*, $C_6H_5-CHO-C$
$=C(-CO,-C_6H_4NO_2)$, durch Bromierung der Säure in Chlorofor
bromnitrophenylcinnamenylacrylsäure-Methylester, weiße, durchs
Kristalle, Smp. 133 bis 136°. *Dibromid des p-Nitrophenylci*
acrylsäurenitrils, $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH=C(CN)C_6H_4NO_2$, s
gebildete, strohgelbe Kristalle, Smp. 179 bis 180°. *Tetrab*
Cinnamenylacrylsäure, schöne, weiße Nadeln, Smp. 245°. *Dib*
Cinnamenylacrylsäure-Methylesters, Smp. 126°. *Tetrabromid*
amenylacrylsäure-Methylesters, weiße Nadeln, Smp. 150°. Das
der Cinnamylidenmalonsäure zu erhalten, gelang nicht. *Dib*
Cinnamylidenmalonsäure-Dimethylesters, schön ausgebildete, w
stalle, Smp. 93°. *Cinnamylidenmalonestertribromid*, durch Ein
HBr in die äth. Lsg. des Cinnamylidenmalonesterdibromids
weiße, seideglänzende Nadeln, Smp. 126 bis 127°. *Dibromid d*
cinnamenylacrylsäure, Smp. 174°.

Carl Fischer und Richard Wolffenstein. Über die
sierende Einwirkung des Kaliumpersulfats auf die Toluylsäu
Wie Moritz und Wolffenstein[2]) gezeigt hatten, kondens
die alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der E
Kaliumpersulfat unter Austritt von W. zu Dibenzylkörpern.
Befunde der Vff. stehen die Carboxylgruppen in den Toluyls
kondensierenden Einw. des Kaliumpersulfats nicht hindernd i

[1]) Ber. 37, 3215—3220. — [2]) Ber. 32, 432; JB. f. 1899, S. 14

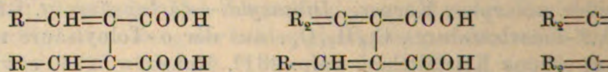
; aus ihnen die Dibenzyldicarbonsäuren. *Dibenzyldi-p-* *-Diphenyläthan-4,4′-dicarbonsäure),* $HOOC-C_6H_4-CH_2$ OOH, aus p-Toluylsäure mit Kaliumpersulfat in wäss. 70°, weiße, amorphe, bei 320° noch nicht schm. Masse, räuchlichen, organischen Lösungsmitteln; gibt bei der phtalsäure. *Methylester,* $C_{18}H_{18}O_4$, Smp. 119°. *Äthyl-* goldig gefärbte Schüppchen oder hellgelbe Nädelchen, *H₄-Salz,* $C_{16}H_{20}N_2O_4$, kristallisiert gut. *Ag-Salz,* morpher, weißer, licht- und wärmeempfindlicher Nieder-, $C_{16}H_{12}O_4Ba$, amorpher Körper. *Chlorid,* $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$, nit Thionylchlorid, schöne tafel- und würfelförmige Kri-l., Smp. 119°. *Anilid,* $C_{28}H_{24}N_2O_2$, aus dem Chlorid er, amorpher Körper. *Dibenzyldi-o-carbonsäure(α,β-Di-* *2′-dicarbonsäure),* $C_{16}H_{14}O_4$, aus der o-Toluylsäure mit , schöne Kriställchen, Smp. 231°, Mol.-Gew. 294, erwies n mit der Dibenzyldi-o-carbonsäure. *K-Salz,* $C_{16}H_{12}O_4K_2$, usammenhängende Nädelchen. *Methylester,* Smp. 103°. $_{22}O_4$, Smp. 71°. *Wt.*

s. Über Halogensubstitutionsprodukte der α- und [1]). — Vf. wies nach, daß die bei der Einw. von Chlor lsäure-Äthylester unter anderen entstehenden *Pentachlor-* *ruxillsäuren* als *2,4,2′,4′-β-Chlor-α-truxillsäure* und *Chlor-α-truxillsäure* konstituiert aufzufassen sind. Was in welcher die substituierenden Halogene in die Truxill- anbetrifft, so werden zuerst die 4,4′-, dann die 2,2′-H-olkerne und endlich die beiden β-H-Atome des Tetra- ersetzt. Der γ-Truxillsäure-Methylester ergab beim dem Dibrom-α-truxillsäure-Methylester [2]) entsprechen-*ruxillsäure-Methylester* und beim Chlorieren einen *Hexa-* *äure-Methylester. Dibrom-α-truxillsäure-Dimethylester,* $CH_3)_2$, feine, weiße Nädelchen, Smp. 172°. *Dibrom-α-* *ver,* $C_{16}H_{12}Br_2(COOAg)_2$, weißer, etwas lichtempfindlicher *Hexachlor-α-truxillsäure-Diäthylester,* $C_{16}H_8Cl_6(COOC_2H_5)_2$, von Chlorgas in eine Lsg. von α-Truxillsäure-Äthylester Cl_4 unter Zusatz von etwas Jod; ziemlich schwer l. auch Smp. 178°. *Hexachlor-α-truxillsäure-Dimethylester,* $CH_3)_2$, feine, weiße Nädelchen aus Eisessig, Smp. 215°. *xillsäure,* $C_{16}H_8Cl_6(COOH)_2$, lange Nadeln, ll. in sd. A., in Sodalsg. $KMnO_4$ nicht und geht bei der Dest. in die zimtsäure (Smp. 173°) über, welche bei der Oxydation -Dichlorbenzoësäure (Smp. 156 bis 158°) liefert. *Penta-* *ure-Diäthylester,* $C_{16}H_9Cl_5(COOC_2H_5)_2$, Smp. 142°. *Penta-* *ure-Dimethylester,* $C_{16}H_9Cl_5(COOCH_3)_2$, feine, weiße Nädel- Methyl- und Äthylalkohol, Smp. 176°. *Pentachlor-α-* $H_9Cl_5(COOH)_2$, feine Nädelchen, ll. in A., red. in Sodalsg. Smp. 274°. *Ag-Salz,* weißer, lichtempfindlicher Nieder- *n-γ-truxillsäure-Dimethylester,* $C_{16}H_{12}Br_2(COOCH_3)_2$, *rom-γ-truxillsäure,* $C_{16}H_{12}Br_2(COOH)_2$, feine Nädelchen,

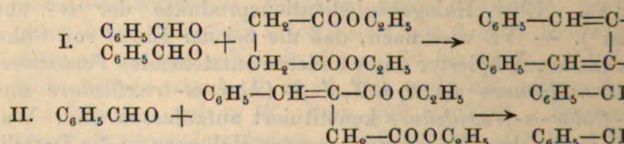
216—224. — [2]) Ber. 35, 2931.

sll. in A. und Ä., red. in Sodalsg. $KMnO_4$ nicht, Smp. 2 bei der Dest. p-Bromzimtsäure, die bei der Oxydation p-Brombenzoësäure liefert. *Hexachlor-γ-truxillsäure-* $C_{16}H_8Cl_6(COOCH_3)_2$, feine, weiße Nädelchen, Smp. 180 bi *chlor-γ-truxillsäure*, $C_{16}H_8Cl_6(COOH)_2$, feine, bei 285° sch ll. in A. und Eisessig, gibt bei der Dest. die gleiche Tri wie die Hexachlor-α-truxillsäure und red. in Sodalsg. Schließlich wies Vf. noch darauf hin, daß die Smpp. der H der γ-Truxillsäure stets niedriger liegen als die der α-Sä

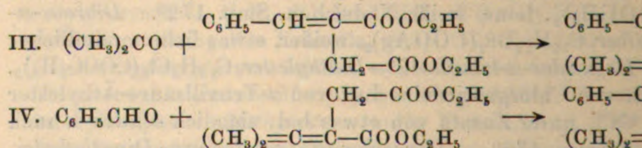
Hans Stobbe. Butadiëndicarbonsäuren [1]). — Vf. b seit geraumer Zeit mit den *Butadiëndicarbonsäuren* der dr Formeln:



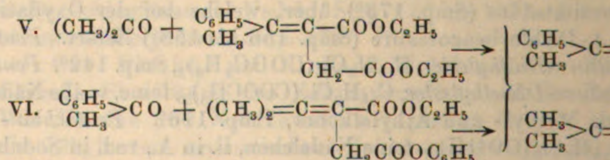
Die Säuren der ersten Kategorie, die disubstituierten, ent Einw. von Aldehyden auf die Ester der Bernsteinsäure od substituierten Itaconsäuren, z. B.:



Die so entstehende *α, δ-Diphenylbutadiën-β, γ-dicarbon* Klöppel und Stobbe [2]) als „Dibenzalbernsteinsäure" bes den. Die zweite Kategorie, die trisubstituierten Butadiënd werden entweder aus Ketonen und monosubstituierten Ita oder aus Aldehyden und disubstituierten Itaconsäurees z. B. die *α-Phenyl-δ, δ-dimethylbutadiëndicarbonsäure* nac



Die Säuren der dritten Kategorie, die tetrasubstituierten, e Einw. von Ketonen auf γ-disubstituierte Itaconsäureester *Trimethyl-δ-phenylbutadiëndicarbonsäure* nach V oder VI:

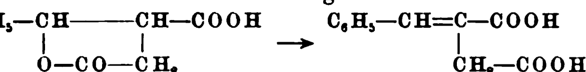


Bei diesen Synthesen sind folgende Erfahrungen gem A. Aldehyde kondensieren sich mit Bernsteinsäureestern i

---

[1]) Ber. **37**, 2232—2236. — [2]) Ber. **27**, 2406; JB. f. 1894,

ndem nur 1 Mol. Aldehyd reagiert, zu Paraconsäuren, die nach substituierte Itaconsäuren umgewandelt werden können, z. B.:



wart von $NaOC_2H_5$ entstehen dagegen entweder α,δ-disub- utadiëndicarbonsäuren oder γ-monosubstituierte Itaconsäuren. können in saurer Lsg. nach Fittig nicht mit Bernsteinsäure t werden. In Ggw. von $NaOC_2H_5$ tritt Kondensation ein, nur unter Mitwirkung *eines* Mol. Keton. Die Aldehyde sind onsfähiger als die Ketone. C. Mit Itaconsäureestern reagieren eichter und glatter als Ketone. Die Möglichkeit der Ersetzung serstoffatome im CH_2 der Itaconsäureester, $R_2C{=}C(COOR)$ OR, beruht darauf, daß dem Methylen 2 Doppelbindungen C=O) benachbart sind, ähnlich wie in der Glutaconsäure, H=CH–CH_2–COOH, und in der Isophenylcrotonsäure, CH–CH_2–COOH. — *Allgemeine Eigenschaften der Butadiën- uren.* Sie sind schwer l. in W. und den meisten Lösungs- n geringer Acidität, so daß sie sich aus den Lsgg. ihrer Salze gnete Fll. extrahieren lassen, teils farblos, teils gelb bis hell- enso ihre Salze und Ester). Smp. meist über 200° unter r Zers. und Anhydridbildung. Gegen Alkalilsgg. sind sie ndig. Durch Natriumamalgam entstehen die entsprechenden bonsäuren. Durch $KMnO_4$ werden sie verschieden schnell ı Oxalsäure und denjenigen Aldehyden und Ketonen, die zu ten oder indirekten Synthese geführt haben. S.

Stobbe. Die farbigen Anhydride der Butadiën-β,γ-dicarbon- r Verhalten gegen Licht und Wärme. (II. Abhandlung über rbindungen [1]). — Die im vorangehenden Referat besprochenen carbonsäuren werden durch Acetylchlorid meist schon bei ner Temperatur in *Anhydride* verwandelt. Die in dieser oder eise erhaltenen arylsubstituierten Anhydride sind gut kristalli- *rbige* Verbb. von zuweilen scharf ausgeprägtem *Pleochroismus.* chteten Farben (Rot, Orange, Gelb, Gelbgrün, Kongobraun mit letall- oder Cantharidenglanz) stehen in naher Beziehung zur on. Gegen W. und Sodalsg. sind die Anhydride sehr beständig, lien werden sie zuerst in farbige Zwischenprodd. (Gelb, Grün, Blau, Violett), dann in farblose oder hellfarbige Salze ver- Konz. H_2SO_4 löst die Anhydride mit sehr charakteristischer arylierten werden teilweise sulfuriert. Besonders bemerkens- die teils vorübergehenden (physikalischen), teils dauernden n) Veränderungen, welche die Anhydride in fester Form oder rch Licht und Wärme erleiden. Nachstehend einige Beispiele. *gen des Lichtes.* Das *α-Anisyl-δ-phenylbutadiëndicarbonsäure-*

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}CH{=}C{-}CO \\ | \\ CH_3O{-}C_6H_4{-}CH{=}C{-}CO \end{matrix} \Big\rangle O,$$

wenigstens das länger auf- ist hellorange, wird nach kurzer Bestrahlung tiefbraun, im cht allmählich wieder hellorange, zeigt also die Erscheinung

[1]) . 37, 2236—2240.

der *Phototropie*[1]). Bei öfterer Wiederholung dieses Farben
die Differenz immer geringer, das Orange immer blass
bleibt eine lichtgelbe Farbe konstant. — II. *Wirkungen de*
Vf. *Thermochromie* genannt. *Diphenylbutadiëndicarbons*

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{—}CH\text{=}C\text{—}CO \\ | \\ C_6H_5\text{—}CH\text{=}C\text{—}CO \end{matrix} \Big> O$$, ist citronengelb, wird bei 140 bis

beim Erkalten wieder citronengelb. Erhitzt man es aber
oder höher, so entsteht ein Sublimat, das aus dem gelben
einem isomeren farblosen von höherem Smp. gemischt ist.
farbene *α-δ-Dipiperonylbutadiëndicarbonsäureanhydrid*:

$$\begin{matrix} CH_2\text{=}O_2\text{=}C_6H_3\text{—}CH\text{=}C\text{—}CO \\ | \\ CH_2\text{=}O_2\text{=}C_6H_3\text{—}CH\text{=}C\text{—}CO \end{matrix} \Big> O,$$

wird in sd. Naphtalinlsg. zuerst in ein scharlachrotes, dar
gelbes Isomeres umgelagert.

Hans Stobbe und Phokion Naoúm. Die Dibe
säure. (III. Abhandlung über Butadiënverbindungen[2]). —
die *Dibenzalbernsteinsäure (α, δ-Diphenylbutadiëndicarbon*
—CH=C—COOH] [C_6H_5—CH=C—COOH], dar einmal du
trockenem, alkoholfreiem Natriumäthylat auf eine stark
Lsg. von Benzaldehyd (2 Moll.) und Bernsteinsäureester
ferner auch durch Behandeln äquimol. Mengen von Ben
Phenylitaconsäureester mit alkoh. Natriumäthylatlsg. Als
wurden dabei noch Benzylalkohol, Benzoësäure, Phenylita
nicht näher untersuchte, in haarfeinen, seideglänzenden
177° schm. Nadeln kristallisierende Verb. und eine Mon
($C_{16}H_{15}O$)COOH, mit ihrem Äthylester erhalten. *Dibenzal*
$C_{18}H_{14}O_4$, kleine, derbe Prismen oder vierseitige Blättchen
Essigsäure enthaltende, harte, spitze Kristalle oder langges
seitige Täfelchen aus Eisessig und 1 Mol. Ä. enthaltend
vierseitige Täfelchen aus Ä., l. in etwa 7000 Tln. kaltem
sd. Chlf., in etwa 500 Tln. sd. Bzl. und in 2500 Tln. kalten
sd. W. Sie wird durch Alkali zu nur geringem Teil zers.
ihr Isomeres umgelagert, gibt bei der Oxydation in alkalis
$KMnO_4$ Oxalsäure und Benzoësäure und wird bei Belichtu
haltigen Benzollsg. in die Isodibenzalbernsteinsäure umgelag
$C_{18}H_{12}O_4Na_2.H_2O$, Nadeln aus verd. A. *Ag-Salz*, $C_{18}H_{12}$
schwer l. Niederschlag. *Ba-Salz*, feine, silberglänzende, 7
haltende Blättchen. *Piperidinsalz*, $C_{18}H_{14}O_4(C_5H_{11}N)_2$, fein
Verb., ll. in W., A. und Chlf., Smp. 181 bis 182° unter Z
ester, $C_{18}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, farblose Prismen, Smp. 110,5°, w
lichten seiner jodhaltigen Benzollsg. in den Ester der Iso
steinsäure umgelagert. *Anhydrid*, $C_{18}H_{12}O_3$, aus der Säur
chlorid, große, citronengelbe, trikline Kristalle, ll. in Chlf.

---

[1]) Von Marckwald (Zeitschr. physik. Chem. **30**, 140; JB.
am Chlorid des Chinochinolins und am β-Tetrachlor-α-ketonapht
(Zeitschr. physik. Chem. **30**, 527; JB. f. 1899, S. 160) an Osazon
reihe, von Pabst (Dissertation, Leipzig 1902, S. 15) am Dibe
beobachtet. — [2]) Ber. **37**, 2240—2249.

wer l. in Ä. und CS_2, Smp. 203 bis 204⁰. *Säure*, $C_{16}H_{15}O$ kurze, durchsichtige Nadeln aus W., Smp. 170 bis 171⁰. *Na-* e Nädelchen. *Ca-Salz*, $(C_{17}H_{15}O_3)_2Ca$, ist wasserfrei. *Ba-Salz*, $_3)_2Ba.H_2O$, warzenförmige Aggregate. *Äthylester*, $C_{19}H_{20}O_3$, Krusten aus P.Ä., Smp. 48 bis 50⁰. Die Säure $C_{17}H_{16}O_3$ ist, ie die gleiche empirische Formel hat wie die α-Phenacylhydro- e, doch nicht mit ihr identisch. *Wt.*

ns Stobbe. Thermochromie des Dibenzalbernsteinsäure- s. (IV. Abhandlung über Butadiënverbindungen [1]). — Vf. wies in, daß das *Dibenzalbernsteinsäureanhydrid* [2]), (C_5H_5–CH=C in hohem Grade thermochrome Eigenschaften besitzt. Dasselbe ronengelbe, große, trikline Kristalle, Smp. 203 bis 204⁰, deren eim Abkühlen in Hellgelb und beim Erwärmen in Orange bis ergeht. Diese thermochromen Zustandsänderungen vollziehen an der festen Substanz und nicht im gelösten Zustande. Auch Gew. des gelösten Anhydrids erleidet bei verschieden hohen turen keine Veränderung. *Wt.*

ns Stobbe. Einige Triarylbutadiëndicarbonsäuren. (V. Ab- über Butadiënverbindungen [3]). — Im Verfolg seiner Unter- n über Butadiënverbb. [4]) stellte Vf. einige Triarylbutadiëndi- uren durch Einw. aromatischer Aldehyde auf Diphenylitacon- r dar. Die hierbei entstehenden Säuren sind gelb bis orange ihre Anhydride rot in den verschiedensten Nuancen. *α,δ,δ- lbutadiëndicarbonsäure (α-Benzyliden-γ-diphenylitaconsäure)*, =C=C–COOH][C_6H_5–CH=C–COOH], aus Benzaldehyd und ylitaconsäureester, schwefelgelbes, aus mikroskopischen, kurzen bestehendes Kristallpulver aus W., dünne Nadeln aus Bzl., ll. l Ä., schwer l. in Chlf., sehr schwer l. in W., Smp. 218 bis 219⁰ rs. *Na-Salz*, $C_{24}H_{16}O_4Na_2 . 6^1/_2 H_2O$, weiße, mikroskopische, kelige Prismen. *Ca-Salz*, $C_{24}H_{16}O_4Ca . 4H_2O$, schwer l. in W. $C_{24}H_{16}O_4Ba . 4H_2O$, schwer l. in W. *Piperidinsalz*, $C_{24}H_{18}O_4$ $_2$, kleine Nadeln aus Ä.-A., Smp. 205⁰. *Anhydrid*, $C_{24}H_{16}O_3$, nden zugespitzte, rote Prismen, ll. in Chlf., schwer l. in Bzl. Smp. 218⁰. Die Oxydation der Triphenylbutadiëndicarbonsäure O_4 in alkalischer Lsg. erfolgt nach der Gleichung: [$(C_6H_5)_2$=C H][C_6H_5–CH=C–COOH] + 6 O + H_2O=$(C_6H_5)_2CO$ + C_6H_5COOH $_2O_4$. *α-p-Tolyl-δ,δ-diphenylbutadiëndicarbonsäure*, [$(C_6H_5)_2$=C H][CH_3–C_6H_4–CH=C–COOH], aus p-Toluylaldehyd und Di- consäureester, hellgelbe, kurze Prismen, ll. in A. und Ä., schwer und P.Ä., Smp. 231⁰. *Na-Salz*, $C_{25}H_{18}O_4Na_2$, weiße Täfelchen. , $C_{25}H_{18}O_3$, rote Nadeln, ll. in Bzl. und Chlf., schwer l. in A. mp. 194⁰. *α-Cumyl-δ,δ-diphenylbutadiëndicarbonsäure*, [$(C_6H_5)_2$ OOH][$(CH_3)_2CH$–C_6H_4–CH=C–COOH], aus Cuminol und Di-

er. 37, 2465—2468. — [2]) Siehe Stobbe und Naoúm, Ber. 37, 2244; vorstehende Referat. — [3]) Ber. 37, 2656—2662. — [4]) Vgl. die vor- n Referate.

phenylitaconsäureester, schwach gelb gefärbte, kurze, dicke 60%iger Essigsäure, ll. in A. und Ä., schwer l. in Bzl., Cl unl. in P. Ä., Smp. 229° unter Zers. *Na-Salz*, $C_{27}H_{22}O_4$ weiße Tafeln aus 80%igem A. *Anhydrid*, $C_{27}H_{22}O_3$, r aus CS_2, ll. in Bzl. und Chlf., sehr schwer l. in A. und Ä bis 140°.

Hans Stobbe und Victor von Vigier. Bildung st Butandicarbonsäuren bei der Reduktion von Butadiëndic [VI. Abhandlung über Butadiënverbindungen][1]). — Vff. der Red. der mit Soda neutralisierten Lsg. von Dibenzalbe mit Na-Amalgam unter Einleiten von CO_2 ein Gemisch *trans-Dibenzylbernsteinsäure*, deren Trennung durch frakt stallisation oder auch durch Auslesen der verschieden geforn gelingt. Beim Erhitzen mit konz. HCl im geschlossenen Ro lagert sich die cis- in die trans-Säure um, während die tran dabei nicht umlagert. Dagegen tritt gegenseitige Umla Erhitzen der isomeren Anhydride auf 180° ein. Bei der R α, δ, δ-Triphenylbutadiën-β, γ-dicarbonsäure mit Na-Amalg ein Gemisch von *cis*- und *trans-Triphenylbutandicarbons* Trennung nur durch Auslesen der verschieden geformten lang. Auch hier lagert sich nur die cis-Säure beim Erhitz HCl im geschlossenen Rohr auf 180 bis 200° in die tran während diese dabei unverändert bleibt. *cis-Dibenzylb*

$(C_6H_5-CH_2-CH-COOH)(C_6H_5-CH_2-CH-COOH)$, büscheli Nädelchen, Smp. 203° unter Zers. *Anhydrid*, $C_{18}H_{16}O_3$, dün

Blättchen, Smp. 104°. *trans-Dibenzylbernsteinsäure*, $(C_6$

$-COOH)(HOOC-CH-CH_2-C_6H_5)$, gedrungene, scheinbar aber wirklich monokline Säulen. Smp. 204°, zers. sich aber *Anhydrid*, kleine, sechsseitige Prismen aus einem Gemisch P. Ä., Smp. 155°. *cis-α, δ, δ-Triphenylbutandicarbonsäure*,

$-CH-COOH][C_6H_5-CH_2-CH-COOH]$, haarfeine Nädelche unter Zers.. *trans-α, δ, δ-Triphenylbutandicarbonsäure*,

$-CH-COOH][HOOC-CH-CH_2-C_6H_5]$, schön ausgebildete, Prismen, Smp. 205° unter Zers.

C. Graebe und Robert Gnehm jun. Über Chrysodi — Wie Vff.[3]) schon früher mitgeteilt, entsteht die *Chrys* *(2-Phenylnaphtalin-1, 1'-dicarbonsäure)* beim 4 stündigen der durch Umlagerung aus dem Chrysochinonoxim entstehen diphenamidsäuren mit NaOH bei 200 bis 210°. Durch anhydrid wird sie in das *Anhydrid*, durch konz. H_2SO_4 in schon von Graebe und Koenigsberger[4]) beschriebenen tische *Chrysoketoncarbonsäure* übergeführt. Bei ihrer Ester der Kälte und ebenso beim Erwärmen von Chrysodiphens

[1]) Ber. 37, 2662—2670. — [2]) Ann. Chem. 335, 113—121. 2744. — [4]) Ann. Chem. 311, 257.

Methylalkohol entsteht der *saure Ester*, $(C_{10}H_6-COOH)(C_6H_4$
$)OCH_3)$, während der andere *saure Ester*, $(C_{10}H_6-COOCH_3)(C_6H_4$
$)OH)$, durch partielle Verseifung des Dimethylesters gewonnen wird.
Dimethylester wird durch Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz erhalten.
ysodiphensäure, $(C_{10}H_6-COOH)(C_6H_4-COOH)$, ll. in A., Ä. und Chlf.,
in heißem und fast unl. in kaltem W., Smp. 199°. *Erster saurer*
ysodiphensäure-Methylester, $(C_{10}H_6-COOH)(C_6H_4-COOCH_3)$, Prismen,
. 124°. *Zweiter saurer Chrysodiphensäure-Methylester*, $(C_{10}H_6$
$)OCH_3)(C_6H_4-COOH)$, Smp. 171,5°. *Chrysodiphensäure-Dimethyl-*
r, $(C_{10}H_6-COOCH_3)(C_6H_4-COOCH_3)$, Tafeln, Smp. 90°. *Chryso-*
ensäureanhydrid, $C_{18}H_{10}O_3$, farblose Nadeln aus Eisessig, Smp.
°, gibt beim starken Erhitzen Chrysoketon und beim Erwärmen
Ammoniak die nicht esterifizierbare *Chrysodiphenamidsäure*, $(C_{10}H_6$
$OOH)(C_6H_4-CONH_2)$, vom Smp. 220°. *Chrysoketoncarbonsäure*,
$H_{10}O_3$, Smp. 283°. Ag-Salz, $C_{18}H_9O_3Ag$, orange gefärbter Nieder-
lag. *Wt.*

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff.

W. P. Dreaper. Bestimmung der Gallusgerbsäure und Gallus-
re [1]). — Vf. hat seine früher [2]) veröffentlichte Methode für die Be-
mmung der *Gallusgerbsäure* und *Gallussäure*, welche auf der Fällung
selben mit Ca- oder Ba-Salzen und nachfolgenden Titrierung mit
SO_4-Lsg. beruhte, abgeändert. *Wt.*

C. Glücksmann. Zur Kenntnis und Wertbestimmung des Tan-
s [3]). — Vf. betont zunächst, daß Handelstannin kein einheitlicher
per ist und neben der sogenannten Digallussäure Verunreinigungen
Pyrogallol, einem Tanninglycosid, Phloroglucin und Gallussäure,
unter auch Ellagsäure enthält. Ferner könne auch reines Tannin
ht als eine Digallussäure betrachtet werden, da ihm wahrscheinlich
höheres Mol.-Gew. zukommt. Auch das *Tannoform* kann demnach
n einheitliches Prod. sein, da auch die Beimengungen des Handels-
nins mit Formaldehyd unlösliche Kondensationsprodd. liefern. Da
Handelstannin auch Stoffe enthalten sind, die mit HCOH keine un-
iche Verbb. geben, so hat Verf. versucht, HCOH zur Wertbestimmung
Handelstannins zu verwerten. Er hat zu diesem Zwecke Tannin
wenig W. gelöst, HCl und HCOH zugefügt, die Fl. durch Einengen
zentriert, nach dem Verdünnen mit W. den Niederschlag im Gooch-
gel gesammelt, bei 95° getrocknet und dann gewogen. Vf. hat an
odd. verschiedener Herkunft die Formaldehydzahl ermittelt. Unter
zterer versteht Vf. die Zahl, die angibt, wieviel Gew.-Tle. HCOH-
ndensationsprod. aus 100 Tln. käuflichem, lufttrockenem Tannin er-

---

[1]) Chem. News 90, 111—112. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 12, 412; JB. f.
93, S. 2241. — [3]) Pharm. Post 37, 429—430.

halten werden. Für 100 Tle. chemisch reinen Tanni
101,8 Proz. HCOH-Kondensationsprod. berechnen. Na
Formaldehydzahl 95 als zulässiges Minimum gefordert

Artur Glogau. Über die Konstitution der Pht
säure [1]). — Vf. wies nach, daß die *Phtalonmethyleste*
Formel $C_6H_4(-COCOOCH_3, -COOH)$ konstituiert is
einmal durch Einw. von wäss. NH_3 in die *Imidophtal*
diese durch Behandeln mit Kaliumhypobromit in Phtal
durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in methylalkoh. Lsg.
Henriques [2]) beschriebenen Phenylphtalazoncarbons
überführte. *Imidophtalonaminsäure*, $C_6H_4(-CNH-COC$
feine, farblose Nadeln, schwer l. in W., Smp. 191 bis 1
$C_9H_{11}N_3O_3$, Smp. 218 bis 223°. *Phenylphtalazoncarb*
ester, $C_6H_4[-C(=N-NC_6H_5)COOCH_3, -CO]$, Smp. 114

Fr. Fichter und Chaskel Wortsmann. Über
Acetondicarbonsäureester [3]). — Vff. zeigten, daß bei
p-Nitrobenzylchlorid auf Natriumacetondicarbonsäurees
trobenzylacetondicarbonsäureester entsteht, dessen Bildung
das Vorhandensein von *p-Nitrobenzylaceton* nachgewiesen
Dieser Ester bildet dann weiter entweder den *s-* oder d
benzylacetondicarbonsäureester. Ersterer unterliegt so
spaltung unter Bildung des *s-Di-p-nitrobenzylacetons*.
erst durch Kochen mit HCl zu dem *as-Di-p-nitrobenz*
Der as-Di-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester nim
p-Nitrobenzylchlorid auf unter Bildung des *Tri-p-n*
dicarbonsäureesters, welcher aber während der Synthese s
den *Di-p-nitrobenzylessigester* übergeht, aber auch den *Tet*
acetondicarbonsäureester zu bilden vermag. Letzterer
beständig wie der s-Di-Ester und unterliegt schon währe
der *Ketonspaltung*. *p-Nitrobenzylaceton*, $C_{10}H_{11}NO_3$
Masse, Smp. 40 bis 41°. *s-Di-p-nitrobenzylaceton*, C_{17}
glänzende Nädelchen, Smp. 136 bis 138°. *as-Di-p-n*
dicarbonsäureester, $C_{23}H_{24}N_2O_9$, glänzende, derbe Krista
Smp. 118 bis 119°. *as-Di-p-nitrobenzylaceton*, $C_{17}H_{16}N_2$
biegsame Nadeln aus A., Smp. 108,5 bis 109,5°. *Tri-p-n*
dicarbonsäureester, $C_{30}H_{29}N_3O_{11}$, breite, glänzende, s
gefärbte Nadeln, Smp. 167,5 bis 168,5°. *Di-p-nitr*
$C_{18}H_{18}N_2O_6$, weiße Nadeln, Smp. 104,5°. *Tetra-p-n*
$C_{31}H_{26}N_4O_9$, kleine, farblose Kriställchen, Smp. 194 bis

Paul Rabe. Zur Kenntnis der 1,5-Diketone. [
lung] [4]). — Nachdem Verf. früher [5]) darauf hingewiesen
großer Teil der in der Literatur als 1,5-Diketone beze
als cyklische Ketonalkohole aufzufassen sind, zeigte er,
ketone und die aus ihnen hervorgehenden cyklischen
trotz ihrer nahen Verwandtschaft scharf voneinander

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **113**, IIb, 52—57. — [2]) Ber. **21**,
S. 1476 ff. — [3]) Ber. **37**, 1992—1997. — [4]) Ann. Chem. **332**,
selbst **323**, 83.

dem verschiedenen Verhalten dieser Verbb. gegenüber nzien (Natriumäthylat, NH_3 und NH_3-Derivate) hervor. Vf. die Isolierung struktur- und desmotrop-isomerer sammenhängenden Reihe, indem er den durch Konden-naldehyd und Acetessigester entstehenden Methylenbis-u dem bisher unbekannten *3-Methylcyklohexanol-(3)-säureester-(4,6)* isomerisierte, der ein allelotropisches rop-isomerer Formen darstellt. Zugleich wies er nach, daß onsvorgang in 2 Phasen verläuft, indem die Bildung des essigesters schon bei Abwesenheit eines Kondensations-lagerung dieses 1,5-Diketons in die cyklische Verb. aber er basischen Substanz, wie Piperidin, erfolgt. *Methylen-(α,γ-Diacetylglutarsäureester)*, $C_{13}H_{20}O_6$, aus Acetessig-. Formaldehydlsg., farbloses, leicht bewegliches, in W. Öl, $Sdp._{35-37}$ 215 bis 218°, gibt in alkoh. Lsg. mit nrote Färbung. *4-Methylenbis-3-methyl-5-isoxazolon*, Methylenbisacetessigester mit Hydroxylaminchlorhydrat Lsg., lange, weiße, bei 180 bis 183° sich zers. Nadeln. *ohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,6) (Ketoester)*, em Methylenbisacetessigester mit Piperidin, weiße, pris-, sll. in Methylalkohol, Äthylalkohol, Bzl., Chlf., schwerer l. in Ligroin, Smp. unscharf bei 79°; erleidet in alkoh. e Enolisierung. *Na-Salz*, durch Einw. von metallischem rische Lsg. des β-Esters, schwach gelblich gefärbtes, an ßliches Pulver, sll. in A. *α-3-Methylcyklohexanol-(3)-on-reester-(4,6) (Enolester)*, $C_{13}H_{20}O_6$, durch Zers. des Na-ters mit eiskalter, verd. H_2SO_4, äußerst zähflüssiges, gelb-t in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine intensive violette Färbung allmählich in den festen Ketoester um. *Pyrazolon aus nolondicarbonsäureester*, $C_{11}H_{16}N_2O_4$, aus dem Ketoester drat, derbe, prismatische Kristalle, welche bei 182° und, der fest geworden, bei 203° schmelzen. *1-Imino-3-methyl-licarbonsäureester-(4,6)*, $C_{13}H_{21}NO_5$, aus dem Ketoester gut ausgebildete weiße Nadeln aus verd. A., ll. in A., Ä. 92°. Hieran anschließend untersuchte Vf. noch die Einw. ydroxylamin auf Äthylidenbisacetessigester und Methylen- *Dihydrocollidindicarbonsäureester*, $C_{14}H_{21}NO_4$, aus tessigester mit alkoh. NH_3, Smp. 131°. *4-Äthyliden--isoxazolon*, $C_{10}H_{12}N_2O_4$, aus Äthylidenbisacetessigester inchlorhydrat, prismatische Nädelchen, Smp. 157° unter *lenbis-3,5-dimethylisoxazol*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, aus Methylen-mit Hydroxylaminchlorhydrat, Smp. 141 bis 142°. *Pyr-α-3,5-Dimethylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäure-* $H_{18}N_2O_4$, mit Hydrazinhydrat, feine Nädelchen, erwies identisch mit dem früher [1]) aus der entsprechenden enen Pyrazolonderivat. *Wt.*

e. Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen. lung.) Über desmotrop-isomere cyklische β-Ketonsäure-

---

m. 323, 100.

ester[1]). — Vf.[2]) hat gemeinsam mit A. Billmann ei
Knoevenagel[3]) aus Acetessigester und Acetaldehyd
m-Nitrobenzaldehyd gewonnener Verbb. untersucht un
die desmotrop-isomeren Formen dargestellt. Es ergal
desmotrop-isomeren Formen des *3,5-Dimethylcyklohexan*
carbonsäureesters-(4,6), des *5-p-Nitrophenyl-3-methylcykl*
(1)-dicarbonsäureesters-(4,6) und des *5-m-Nitrophenyl*
hexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureesters-(4,6) wechsels
übergehen. Im Schmelzfluß und in Lsgg. sind sie nicht
geben mit der Zeit unter Umformung allelotrope Gemisc
Enol, aus welchen sich unter geeigneten Bedingungen d
zenden und schwerer löslichen Ketoformen ausscheiden.
cyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,6), C_{14}H
gibt mit alkohol. $FeCl_3$ keine Farbenrk. *Na-Salz des α-*
β-Ester in alkoh. Lsg. mit Natriumäthylat, weiße, fein
Kristallalkohol enthaltende Masse, Smp. 75 bis 78°. *α-*
aus dem Na-Salz mit H_2SO_4, wohlausgebildete, rhomb
ll. in den organischen Lösungsmitteln, gibt mit alkoh.
violette Färbung, Smp. 60 bis 63° unter gleichzeitig
Beide Ester erleiden sowohl beim Schmelzen als auch
lagerung unter Herstellung allelotroper Gemische. *5-*
3-methylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,
Die Trennung des bei der Einw. von p-Nitrobenzaldehy
ester resultierenden Estergemisches in den $β_1$- und $β_2$-E
Grund der Schwerlöslichkeit des ersteren in A. *$β_1$-Este*
164°, gibt mit alkoh. $FeCl_3$ direkt keine Farbenrk. *Na-Sa*
aus dem $β_1$-Ester mit Natriumäthylat, gelbe Masse, Smp.
aus dem Na-Salz mit alkoh. H_2SO_4, weiße, rhombi
Smp. 129 bis 130° unter gleichzeitiger Ketisierung,
$FeCl_3$ eine intensiv violette Färbung. *$β_2$-Ester*, rhomb
Smp. 152 bis 153°, gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. $α_2$
wegen seiner leichten Löslichkeit in A. nicht in festem Zu
Na-Salz mit H_2SO_4, prismatische Nadeln, Smp. 130
gleichzeitiger Ketisierung, gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine we
Alle 4 Ester erleiden sowohl beim Schmelzen als auc
lagerung unter Herstellung allelotroper Gemische. *β-5*
3-methylcyklohexanol-(1)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4,
Smp. 146° unter gleichzeitiger teilweiser Enolisierung,
$FeCl_3$ keine Farbenrk. *Na-Salz des α-Esters*, aus de
Natriumäthylat, citronengelbe, 1 Mol. Kristallalkohol ent
Smp. 131°. *α-Ester*, aus dem Na-Salz mit alkoh. H_2SO
schwach gelblich gefärbtes Öl, gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine
und geht sehr schnell unter Ketisierung in den *β*-Ester

H. v. Pechmann, W. Bauer und J. Obermill
Synthese von Benzolabkömmlingen aus Glutaconsäure
erhielten bei der Kondensation von Glutaconsäureeste

---

[1]) Ann. Chem. **332**, 22—37. — [2]) Daselbst **313**, 129. —
104; **303**, 223—257; JB. f. 1894, S. 1653 ff.; f. 1898, S. 19
Rabe und Elge, Ann. Chem. **323**, 83. — [4]) Ber. **37**, 2113-

ei gelinder Wärme an Stelle der früher von v. Pechmann [1])
nen Diglutaconsäure den Triäthylester einer Dihydro-5-oxy-
igsäure-2,4-dicarbonsäure und daneben noch in geringerer
-Oxyisophtalsäure-Diäthylester. *Dihydro-5-oxyphenylessigsäure-
rbonsäure-Triäthylester*, $C_{16}H_{22}O_7$, weiße Nädelchen aus verd.
32°, gibt mit $FeCl_3$ eine tiefblaue Färbung und entfärbt $KMnO_4$-
ihydro-5-oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäure-Diäthylester,
, durch Lösen des Triäthylesters in kaltem, alkoh. KOH und
ges Ansäuern, weiße Nädelchen aus verd. A., Smp. 112 bis 113°,
$FeCl_3$ eine tiefblaue Färbung und entfärbt $KMnO_4$-Lsg. *Di-
oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäure-Monoäthylester*, $C_{12}H_{14}O_7$,
chen des Triäthylesters mit 10%iger KOH, schöne Blättchen
. A., schwer l. in Ä., Chlf., Bzl., ll. in A. und in W., Smp. 154°
rs., gibt mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung und entfärbt $KMnO_4$-Lsg.
enylessigsäure-2,4-dicarbonsäure-Triäthylester, $C_{16}H_{20}O_7$, durch
n des obigen Triäthylesters mit Brom in Chlflsg., weiße Nadeln,
wl. in Ä., Smp. 81°, gibt mit $FeCl_3$ eine kirschrote Färbung
irbt $KMnO_4$-Lsg. nicht. *Methyläther*, seideglänzende, farblose
Smp. 78°. *Triäthylester der acetylierten 5-Oxyphenylessigsäure-
rbonsäure*, $C_{18}H_{22}O_8$, durch Erhitzen des Triäthylesters mit
reanhydrid und Pyridin, farblose Nadeln, Sdp. 59°. *5-Oxy-
igsäure-2,4-dicarbonsäure*, $C_{10}H_8O_7$, aus dem Ester durch
mit 10%iger KOH, derbe, weiße Nädelchen, Smp. 250 bis
ot beim Erhitzen mit HCl im geschlossenen Rohre auf 200°
enylessigsäure, $C_8H_8O_3$ (schwach gelbliche Nadeln, Smp. 129°),
n Behandeln mit Bromwasser *Tribrom-m-oxyphenylessigsäure*,
O_3 (lange, derbe, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 237°).
phtalsäure-Diäthylester, $C_{12}H_{14}O_5$, weiße Nadeln, Smp. 57°, gibt
l_3 eine kirschrote Färbung und entfärbt $KMnO_4$-Lsg. nicht.
phtalsäure, $C_8H_6O_5$, durch Verseifen des Esters mit 10%iger
eiße Blättchen aus verd. A., Smp. 305°, gibt mit $FeCl_3$ eine rote
und entfärbt $KMnO_4$-Lsg. nicht. *Wt.*

cy Faraday Frankland und John Harger. Stellungs-
und optische Aktivität. Die Methyl- und Äthylester der Di-o-,
p-nitrobenzoylweinsäure [2]). — Die Untersuchung des spez.
vermögens der Methyl- und Äthylester der Di-o-, m- und
nzoylweinsäure ergab, daß alle diese Verbb. eine starke Links-
zeigen, und zwar die Methylester eine stärkere als die Äthyl-
benso zeigen die p-Isomeren ein stärkeres Drehungsvermögen als
rbb., während das relative Drehungsvermögen der o-Verbb. ganz
Temperatur abhängig ist. *Di-p-nitrobenzoylweinsäure-Diäthyl-*
$H_{20}N_2O_{12}$, lange Nadeln, Smp. 124 bis 124,5°, $D.^{95}_{4} = 1{,}2682$,
— 97,75°. *Di-p-nitrobenzoylweinsäure-Dimethylester*, $C_{20}H_{16}$
ehr kurze Nadeln, sll. in Chlf. und Bzl., ll. in Ä., schwer l. in
p. 140°, $D.^{113}_{4} = 1{,}3142$, $[\alpha]^{100}_{D} = -107{,}56°$. *Di-m-nitrobenzoyl-
ter*, lange, gelblichweiße Nadeln, Smp. 95,8°, $D.^{84}_{4} = 1{,}2788$,
— 64,35°. *Di-m-nitrobenzoylweinsäure-Dimethylester*, Smp.

er. **32**, 2301; JB. f. 1899, S. 1063. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 1571—1580.

117,8°, $D._4^{103}$ = 1,3473, $[\alpha]_D^{100}$ = — 69,22°. *Di-o-n* *säure-Diäthylester*, lange, weiße Nadeln, Smp. 143°, I $[\alpha]_D^{100}$ = — 62,66° und in Benzollsg. $[\alpha]_D^{11}$ = — 119,5 *benzoylweinsäure-Dimethylester* läßt sich nur schwer im Zustande erhalten, $[\alpha]_D^{100}$ = — 97,97° und in Benz — 184,90°.

C. Liebermann und H. Voswinckel. Über di der Cochenillesäure mit Bernsteinsäure [1]). — Vff. erhielte schmelzen von Cochenilleanhydrid mit Bernsteinsäure gange von Gabriel und Leupold [2]) die erwartete *äthindiphtaliddicarbonsäure*, $C_{22}H_{14}O_{10}$, nur in geringe nicht völlig reinem Zustande. In der Hauptsache ents spaltung von CO_2, *Dimethyldioxyäthindiphtalid*, welches mit Natriummethylat im geschlossenen Rohre auf 145° in *isoäthindiphtalid (Dimethyltetraoxynaphtacenchinon)* um *Cochenillesäureanhydrid*, Darst. durch $^1/_4$ stündiges Ko Cochenillesäure mit 10 Tln. Acetylchlorid und 10 Tln. säureverb. des Cochenillesäureanhydrids, $C_{10}H_6O_6 . C_2H$ *dioxyäthindiphtalid*, $C_{20}H_{14}O_6$, gelbe, kristallinische, bei schmelzende Masse, welche Beizen nicht färbt und in ko mit gelber Farbe löst, die bei vorsichtigem Erhitzen geht. *Dimethyldioxyisoäthindiphtalid (Dimethyltetraoxyna* $C_{20}H_{14}O_6$, rote, mikroskopische, bei 330° noch nicht sch chen. Die rote, alkoh. Lsg. fluoresciert orange. Die alk cochenillerot, wird durch überschüssiges Alkali nicht, w NaCl-Lsg. gefällt. Sie färbt gewöhnliche Beizen seh cochenilleähnlichen Farbentönen an.

Aldehyde.

A. E. Tschitschibabin. Über den Hexahydro-m- — Zur Darst. dieses Aldehyds wurde *m-Methylcyklohe* Pulegon gewonnen war, durch Reduktion mit Na in ä entsprechende Carbinol verwandelt, aus diesem durch Sä das Bromid $C_7H_{13}Br$ bereitet und letzteres unter guter Lsg. mit Mg-Pulver umgesetzt. Nach weiterer Einwirk ameisensäureester und Abdestillieren des Ä. erhält ma ein dickes Öl und eine leicht bewegliche Fl. Beim Beh das mit Essigsäure schwach angesäuert ist, verschwinde die obere Schicht enthält dann das Acetal. Da letztere erhalten war, so wurde es mit 5 %iger HCl verseift u vermittelst der Bisulfitverb. isoliert. Die Bisulfitverb., m gibt den *Hexahydro-m-toluylaldehyd*, $C_8H_{14}O$, Sdp. $D._0^0$ 0,9279, $D._0^{20}$ 0,9091. Der Aldehyd bildet eine aber nicht unangenehm riechende Fl. *Semicarbazon*, C_9

---

[1]) Ber. 37, 3344—3348. — [2]) Ber. 31, 1272; JB. f. 18
[3]) Ber. 37, 850—853; J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 418—421.

Smp. 158 bis 159°. Neben dem oben genannten Acetal ne große Menge kohlenwasserstoffhaltiger Körper, z. B. *Methyl-* Nach Abtrennung des Aldehyds wurde noch eine Fraktion 66°) erhalten, die wahrscheinlich aus *Dimethyldicyklohexyl* *Tr.*

droux. Synthese aromatischer Aldehyde [1]). — Jodoform oform reagieren heftig mit C_6H_5MgBr und geben neben odd. etwa 1/4 der theoretischen Menge *Triphenylmethan*. Als annten Halogensubstitutionsprodd. durch Orthoameisensäure-ersetzte und die Reaktionsmasse 6 Stdn. auf dem Wasserbade hielt er mit einer Ausbeute von 90 Proz. *Benzaldehyd* gemäß ungen: $C_6H_5MgBr + C_2H_5O.CH(OC_2H_5)_2 = Mg(OC_2H_5)Br$ $H(OC_2H_5)_2$; $C_6H_5.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O + HCl = 2\,C_2H_5OH$ C_6H_5CHO. Der Aldehyd wurde mit Hilfe der $NaHSO_3$-Verb. naloge Versuche mit p-C_7H_7MgBr lieferten *p-Tolylaldehyd* Äthylacetal. Diese Mischung wurde 1 Std. mit 1/20-n-H_2SO_4 dann mit $NaHSO_3$ der Aldehyd isoliert. Ausbeute 65 Proz. dung von Benzylmagnesiumchlorid verläuft die Rk. lang-gab nur 20 Proz. *Phenylacetaldehyd*. Diese Versuche werden *Tr.*

droux. Über eine allgemeine Methode zur Synthese von [2]). — Um die früher [3]) schon publizierte Methode zu verbessern, höhere Reaktionstemperatur an, indem er statt Ä. Toluol Er gibt zu der in äth. Lsg. bereiteten Verb. R.MgBr völlig Toluol, dest. den Ä. ab und läßt nun den Orthoameisensäure-einwirken. Da bei dieser Grignardschen Synthese immer Rkk. auftreten, so verwendet Vf. nur 2/3 bis 3/4 Moll. Ortho-reester. Nach Einführen desselben wird die Masse geschüttelt 1/2 Std. mit verd. HCl behandelt. Die aufschwimmende Fl. tiert, gewaschen und getrocknet. Sie enthält den Aldehyd ne dessen Äthylacetal. Um letzteres zu zerstören, wird nach des Toluols 1 Std. mit verd. H_2SO_4 erhitzt. Der Aldehyd mittels $NaHSO_3$ isoliert. Bei Aldehyden mit wenig hohem die Toluollsg. des Aldehyds mit $NaHSO_3$ geschüttelt. Dar-d auf diese Weise *Phenylacetaldehyd*, *α-Naphtaldehyd*, *p-Brom-*, *p-Chlorbenzaldehyd*, *Butylaldehyd*, *Isovalerianaldehyd*. *Tr.*

ische Fabrik Griesheim-Elektron in Griesheim a. M. zur Reindarstellung wasserunlöslicher Aldehyde der aroma-he. [D. R.-P. Nr. 154499] [4]). — Die Aldehyde werden mit wäss. SO_2 in Lsg. gebracht, die Lsg. wird geklärt und hier-rch Erhitzen oder Lufteinblasen wieder ausgetrieben, wo-die Aldehyde wieder abscheiden. *Oett.*

trenko-Kritschenko und F. Dolgopolow. Zur Charak-aromatischen Aldehyde und Ketone [5]). — Durch eine Reihe nen suchen die Vff. zu beweisen, daß die aromatischen Alde-chneller, die aromatischen Ketone viel langsamer reagieren

---

pt. rend. 138, 92—94. — [2]) Daselbst, S. 700—701; Bull. soc. chim. —588. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Patentbl. 25, J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1505—1509.

als die entsprechenden Verbb. der Fettreihe. Das
mit Phenylhydrazin und K-, bzw. $NaHSO_3$ festges
hyde und Ketone der Fettreihe keine solchen U
Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen, so muß die Urs
des Benzolkerns liegen. Vff. nehmen nun an, daß
Ketonen die Symmetrie des Ringes durch Einführu
stört wird und der Winkel ⟨ ⟩CO . R sich dem
8gliedrigen Ringes nähert, bei denen die Reak
geringer ist, während in den Aldehyden der Winkel
der Natur der Substituenten, geringer als bei den I
dem Winkel des Tetramethylenringes nähert. Dah
geschwindigkeit bei den Aldehyden höher, als bei d

Francis Ernest Francis und Oliver Cha
Die Einwirkung von Schwefelstickstoff auf organisc
Den zu ihren Versuchen nötigen Schwefelstickstoff,
durch Einleiten von NH_3 in eine 10 bis 15 %ige I
Er bildet schöne, orangerote Prismen, die sich bei 1
Sdp. reagiert *Benzaldehyd* heftig mit $(NS)_4$, inden
gespalten werden und neben *Kyanphenin*, $(C_6H_5C$
phenylglyoxalin oder *Lophin*, $C_{21}H_{16}N_2$, entsteht.
C_6H_5CN nicht gebildet, da dieses, mit $(NS)_4$ bel
phenin liefert. Erwärmt man *p-Toluylaldehyd* mit
auf und eine kristallinische *Verb.*, $C_{24}H_{21}N_3$ (lan
Smp. 278°) wird erhalten, die mit dem von Gustav (
Kyantolin identisch zu sein scheint. Als *Anisaldehy*
indifferenten Atmosphäre erhitzt wurde, konnte n
Menge von weißen, bei 217° schm. Blättchen gew
Analyse scheint für eine *Verb.* $C_{24}H_{21}O_3N_3 = C_3$
sprechen.

Francis Ernest Francis und Oliver Cha
Die Einwirkung von Schwefelstickstoff auf org
II. Teil[2]). — Läßt man auf *Anisaldehyd* Schwef
einwirken, so wird SO_2 entwickelt, und neben *Tr*
kyanidin, $C_3N_3(C_6H_4OCH_3)_3$, Smp. 217°, bildet si
sulfat und Ammoniumsulfat. Sd. Bzl. entzieht das
den freien S, weitere Behandlung des Rückstandes mi
das Anisamidinsulfat und Ammoniumsulfat und h
Hauptprod. ein farbloses Kristallpulver. Das *Anis*
$. C_6H_4 . C(NH_2)(NH)]_2H_2SO_4$, bildet farblose Prism
Durch Umsetzung mit $BaCl_2$ wurde das bei 217
bereitet, mit $Ba(NO_3)_2$ das bei 182 bis 183° schm
gut kristallisierende Pt-Salz diente zur Charakteris
Für das freie Amidin fanden Vff. den Smp. 119° (I
waren die Analysenwerte nicht befriedigend. In w
Amidin in *Anisamid* (Smp. 165°) und NH_3. Das d
dem Auskochen mit heißem W. zurückblieb, lief

[1]) Chem. Soc. J. 85, 259—264. — [2]) Daselbst, S.

bei 205° unter Zers. schm. Platten, in Ätzalkalien l. und aus
Lsgg. durch Säuren wieder fällbar. Es scheint in dieser *Verb.*
O_3N_3S ein Anisamidinderivat vorzuliegen, dem vermutlich die
$H<\begin{matrix}C(C_6H_4OCH_3):N\\C(C_6H_4OCH_3):N\end{matrix}>SO$ zukommt, da es beim Erwärmen mit
äuren SO_2, NH_3 und Anisoylanisamidin gibt. Der Imidwasser-
durch Ag ersetzbar, $C_{16}H_{14}O_3N_3SAg$. *Tr.*

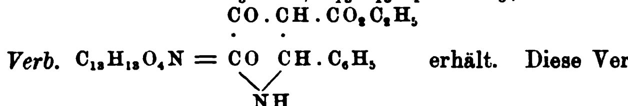
Knoevenagel. Über die kondensierende Wirkung organischer
). — Vf. gibt einen Überblick über eine Reihe von Synthesen,
gemeinsam mit seinen Schülern ausgeführt hat. Es handelt sich
um Kondensationen von aromatischen Oxyaldehyden mit Acet-
er, Cyanessigester, Malonester usw., ferner um Kondensationen
lehyden mit Nitrokörpern und um solche von Ketonen mit Cyan-
er. *Tr.*

Knoevenagel und Leonhard **Walter.** Kondensation
scher Nitrokörper mit aromatischen Aldehyden durch organische
). — Besonders primäre Basen, wie Amylamin, Äthylamin und
Iethylamincarbonat sind imstande, gleiche Moll. Aldehyd und
rb. zu kondensieren: $R.CHO + R.CH_2.NO_2 = R.CH:CR$
$+ H_2O$. Sekundäre Amine, wie Piperidin und Diäthylamin, sind
er Rk. nicht geeignet. Eine Kondensation von 1 Mol. Aldehyd
Ioll. Nitrokörper gelang nicht. *Benzylidennitromethan (ω-Nitro-*
(Smp. 57°) bildet sich, wenn man Benzaldehyd und Nitromethan
Zusatz einiger Tropfen Amylamin einige Tage stehen läßt. Bei
dung von Äthylamin, Diäthylamin oder Piperidin als Konden-
nittel scheinen polymere Nitrostyrole zu entstehen. Piperonal,
ethan, Methylaminchlorhydrat und Soda liefern *Piperonyliden-*
than, $C_9H_7O_4N$, kleine, orangegelbe, dichte Nadeln, Smp. 158°.
man Äthylamin als Kondensationsmittel, so scheint ein polymeres
ylidennitromethan gebildet zu werden. Piperidin und Diäthyl-
virken hingegen nicht kondensierend. *Anisylidennitromethan*,
$_3N$ (tafelförmige Kristalle, aus Bzl., Smp. 86°), gewinnt man,
Anisaldehyd und Nitromethan mit salzsaurem Methylamin und
ehandelt werden. Äthylamin, Amylamin, Piperidin und Diäthyl-
eignen sich zur Kondensation nicht. *Vanillydennitromethan*,
$_4N$ (Smp. 165°), erhält man, wenn Vanillin und Nitromethan mit
amin oder Äthylamin kondensiert werden. Aus Cuminol und
ethan konnte ein festes Kondensationsprod. nicht gewonnen
. Piperonylidennitromethan sowie Anisylidennitromethan konnten
ach Thiele mit methylalkoh. KOH dargestellt werden; bei
rst. von Vanillylidennitromethan versagte jedoch die Methode.
ylidennitroäthan (Smp. 64°) entsteht aus Benzaldehyd, Nitroäthan
ylamin. *α-Piperonylidennitroäthan*, $C_{10}H_9O_4N$, goldgelbe Nadeln,
3° (mit Äthyl- oder Amylamin bereitet). *α-Anisylidennitroäthan*,
O_3N, hellgelbe, prismatische Kristalle, Smp. 48°. Phenylnitro-
konnte mit Benzaldehyd, Piperonal und Anisaldehyd durch
min, Amylamin und salzsaures Methylamin in Ggw. von Soda
siert werden, Piperidin erwies sich als unbrauchbar. *Benzyliden-*

Ber. 37, 4461—4463. — [2]) Daselbst, S. 4502—4510.

phenylnitromethan, $C_{14}H_{11}O_2N$, gelbe Blätter, Smp. 75°. *phenylnitromethan*, $C_{15}H_{11}O_4N$, gelbe Kristalle, Smp. 124 *phenylnitromethan*, $C_{15}H_{13}O_3N$, lange, breite, goldgelbe 151°. Phenylnitromethan konnte unter den geschilderte nicht mit Vanillin, Cuminol und Salicylaldehyd kondensie

L. J. Simon und A. Conduché. Über eine n Aldehydreaktion [1]). — Vff. haben gefunden, daß Oxalessig Aldehyden in Ggw. von konz. wäss. NH_3 zu Ketopyr densiert. Führt man diese Rk. mit Benzaldehyd aus, s zunächst zu dem NH_3-Salz, $C_{13}H_{13}O_4N.NH_3$, aus dem



Verb. $C_{13}H_{13}O_4N$ = CO.CH.CO$_2$C$_2$H$_5$ / CO CH.C$_6$H$_5$ / NH erhält. Diese Ver

α-Ketopyrrolidonderivat darstellt, bildet eine weiße, fest wl. Masse, die sich gegen 185° zers. Konz. Säuren lösen fällt sie aus solchen Lsgg. wieder aus. Sie verhält sich wie Säure und läßt sich in Ggw. von Phenolphtaleïn titrimetri *Salze*, $C_{13}H_{12}O_4NK$, in kaltem W. wl. Kristalle; $C_{13}H_{12}O$ setzungspunkt gegen 175°; $C_{13}H_{12}O_4NAg$, kleine, licht stalle, die sich gegen 200° zers.; $(C_{13}H_{12}O_4N)_2Cu + 2C$ grüne Kristalle, aus Essigsäure. Die Säure sowie ihr $FeCl_3$ in alkoh. oder wäss. Lsg. rot. *Phenylhydrazon*, 173°; *Oxim*, ll. in A., kristallisiert mit W. Vff. haben Benzaldehyd andere Aldehyde gewählt. Mit *m-Nitroben* man eine bei 173° sich zers. Verb., (NH_3-Verb., Zersetzun mit *Salicylaldehyd* eine bei 175° sich zers. Verb. (NH_3-Verb punkt 190°), mit *Anisaldehyd* die bei 160° sich zers. Ve Zersetzungspunkt 175°), mit *Vanillin* eine bei 180° si (NH_3-Verb., Zersetzungspunkt 175°), mit *Piperonal* eine zers. Verb. (NH_3-Verb., Zersetzungspunkt 185°). Bei o NH_3 auch durch primäre Amine (Methylamin, Anilin) nicht aber durch sekundäre Amine. Ferner kann Oxale durch Derivate ersetzt werden.

L. J. Simon und A. Conduché. Einwirkung von auf aromatische Aldehyde in Gegenwart von β-Naphtyla Benzylidenanilin und Oxalessigäther erhielten R. Schiff eine Verb., die sie als Diphenylketopyrrolidoncarbonsä Als dieselben Autoren Anilin durch β-Naphtylamin erset sie zu einer bei 142 bis 143° schm. Verb., der sie eine a tutionsformel zusprachen. Als Vff. nun bei Wiederhol genannten Versuches Oxalessigäther auf Benzaldehyd u amin oder auf Benzyliden-β-naphtylamin reagieren lie sie nicht zu einem Ketopyrrolidonderivat, sondern $C_{25}H_{25}O_5N = CO_2C_2H_5.CO.CH(C_6H_5.CH.NHC_{10}$ feine Nadeln, Smp. 162°. Wasserentziehende Mittel (z. B. H_2SO_4) geben die *Verb.* $C_{25}H_{23}O_4N$, gelbe oder orangero

[1]) Compt. rend. **138**, 977—980. — [2]) Daselbst **139**, 297– **30**, 601; vgl. JB. f. 1897, S. 2392.

llen, Smp. 146 bis 147°. Diese Verb. $C_{25}H_{23}O_4N$ liefert, in essig- r Lsg. mit CrO_3 oxydiert, die *Verb.* $C_{25}H_{21}O_4N$, feine, weiße n, Smp. 128°. Dieselbe enthält noch 2 Carboxäthylgruppen; Ver- ng mit alkoh. KOH führt zu einer bei 215 bis 220° schm. Säure, ne *Phenylnaphtochinolindicarbonsäure* zu sein scheint. Das oben nte gefärbte Prod. gibt mit alkoh. KOH eine basische, bei 189° Verb., die sehr wahrscheinlich identisch ist mit *Phenylnaphto- in.* Vff. haben auch mit anderen Aldehyden (Anisaldehyd, m-Nitro- ldehyd) Versuche angestellt und erzielten dabei analoge Additions- . Mit Piperonal hingegen erhält man ein Ketopyrrolidon, während kk. mit Salicylaldehyd und Vanillin negativ verliefen. *Tr.*

Ernst Beckmann. Eine dritte Modifikation bei Aldoximen[1]). — eist darauf hin, daß ein *Anisaldoxim* vom Smp. 45°, welches man er Na-Verb. mit CO_2 erhalten kann, eine neue Modifikation dar- Nebenbei scheint auch ein H_2O-haltiges Oxim vom Smp. 45° zu eren. Auch *Benzaldoxim* und *Cuminaldoxim* bilden neue Modi- onen. Chemische Derivate konnten bisher von diesen neuen Modi- onen nicht dargestellt werden. *Tr.*

E. Beckmann. Verhalten von N-Alkylaldoximen gegen Benzol- chlorid, Phtalylchlorid und Pikrylchlorid[2]). — Vf. berichtet über che, bei denen die Einw. der genannten Chloride auf Aldoxime ft wurde, um zu sehen, ob auch andere Säurechloride als C_6H_5COCl CH_3COCl die Umlagerung des Oxims in das entsprechende Säure- bedingen können. Läßt man auf die Benzollsg. des *N-Benzyl- ims* Benzolsulfonchlorid einwirken, so erhält man neben dem Um- ungsprod., dem *Benzylbenzamid*, benzolsulfonsaures NH_4, Tribenzyl- (Smp. 91°) und benzolsulfonsaures Tribenzylamin (Nadeln, Smp. . Benzylbenzamid (Smp. 105°) erhält man auch, wenn man nzylbenzaldoxim mit wäss. KOH umschüttelt und dann $C_6H_5SO_2Cl$ rken läßt. *N-Benzylanisaldoxim* (Smp. 111°) gab sowohl in Ben- ., sowie auch in alkalischer Fl. als Umlagerungsprod. das *Benzyl- mid* (Smp. 131°). Auch Phtalylchlorid lagert die genannten Oxime zugehörigen Amide um. Pikrylchlorid wirkt auf N-Benzylbenz- im beim Zusammenschmelzen, sowie in Benzollsg. nicht ein. Auch -Benzylanisaldoxim ist Pikrylchlorid in Benzollsg. ohne Rk., hin- bei höherer Temperatur (Schmelzen) entsteht Anisbenzamid. Die gerung der Oximidoverbb. ist daher im wesentlichen ein kata- her Vorgang. *Tr.*

L. Francesconi und E. Piazza. Silber- und Quecksilberverbin- en von einigen Oximen und Umwandlung stereoisomerer Oxime[3]). er Inhalt dieser Arbeit ist schon an anderer Stelle[4]) besprochen. *Tr.*

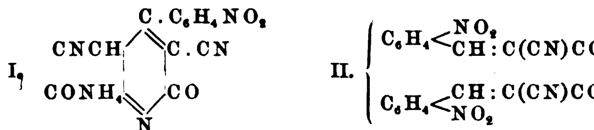
L. J. Simon und A. Conduché. Einwirkung von Oxalessig- äther auf Benzaldehyd in Gegenwart von primären Aminen[5]). — nschluß an ihre frühere Mitteilung[6]) zeigen Vff., daß man bei der enannten Kondensation NH_3 durch primäre Basen ersetzen kann.

---

[1]) Ber. 37, 3042—3044. — [2]) Daselbst, S. 4136—4139. — [3]) Gazz. chim. 34, II, 19—31. — [4]) JB. f. 1903, S. 1414. — [5]) Compt. rend. 139, 212. — [6]) Auf vorangehender Seite.

Bei Methyl-, Allyl- und Benzylamin ist hinsichtlich der erl nichts Besonderes zu bemerken. Man gewinnt zunächst das e Aminsalz, das sich von dem mit NH_3 erhaltenen Prod. da scheidet, daß für NH der Rest NR steht. Wird jedoch O mit Benzaldehyd und Anilin bei Wasserbadwärme behande man den genannten Ester auf eine alkoh. oder äth. Lsg. von anilin einwirken, so gelangt man direkt zu einem weißen, sierenden, bei 173° schm. Ketopyrrolidonderivat. Dieses stark ausgeprägten sauren Charakter, als das mit NH_3 gew Analysiert sind das K-, Ba-, Ag-, Cu-Salz, die alle, mit A ersten, wasserfrei sind. Alkoh. $FeCl_3$-Lsg. wird rot g Phenylhydrazon schm. bei 150°. Dem Anilin analog verh p-Toluidin, das ein bei 159° schm. Ketopyrrolidon liefert, w Reagenzien auf das Benzylidenderivat einwirken läßt, wä den normalen Bedingungen eine bei 145° schm. Verb. ents

Giovanni Issoglio. Kondensationsprodukte de p-Nitrobenzaldehyde [1]). — Bei den nachfolgend beschrieben geben der m- und p-Aldehyd, wie Benzaldehyd selbst, die N *Nitrophenyldicyanglutaconimide* neben den betreffenden *Nit acetamiden* und den Carrickschen analogen Verbb. o-Nitr gab kein derartiges Kondensationsprod. Ersetzt man C durch Cyanacetamid, so entsteht *o-Nitrobenzalcyanacetamid* von 20%igem NH_3 auf ein Gemisch von m-Nitrobenz Äthylcyanessigester erhält man das *NH_4-Salz* des *m-Nitr dicyanglutaconimids*, $C_{13}H_5(NH_4)O_4N_4$ (I), gelbliche Prism 300° unter NH_3-Entw. schm.



Gibt beim Erhitzen mit 60%iger H_2SO_4 die *β-Nitrophe essigsäure*, $NO_2.C_6H_4C(CHCN)CH_2COOH$. Die wäss. L Salzes liefert mit $FeCl_3$ einen hellgelben, mit $FeSO_4$ ei weißen, mit $AgNO_3$ einen gelben Niederschlag, mit MgSO in Prismen kristallisierende Salze, mit Chininsulfat einen Nicotinchlorhydrat einen weißen, flockigen Niederschlag. Salz mit H_2SO_4 bzw. dem Ag-Salz mit H_2S erhält man *m- dicyanglutaconimid (γ-m-Nitrophenyl-β-β'-dicyan-α-α'-d* $C_{13}H_6O_4N_4$, einbasische Säure gegen Phenolphtaleïn, b bräunend, bei 260° sich zers. *Ag-Salz*, $C_{13}H_5O_4N_4Ag$ + gelbes, in roten Nädelchen sublimierbares Pulver. *Ba-Salz*, Ba + $7H_2O$, glänzende, schwach gelbe Nadeln. *Cuproa* $C_{13}H_5O_4N_4Cu + 2NH_3 + 3H_2O$, bläuliches Salz, das bei das grüne Salz, $C_{13}H_5O_4N_4Cu + 1^1/_2NH_3 + 1^1/_2H_2O$, liefe geht in einer NH_3-Atmosphäre wieder in das erste Salz

[1]) Estr. aus Atti della R. Accad. delle scienze di Torino 3 Centr. 75, I, 877—878.

lz ist kaffeebraun. *m-Nitrobenzylcyanacetamid (β-Nitro-* *ypropionamid)*, $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_4(NO_2)CH_2.CH(CN)$ zende, weiße Nadeln (aus A.), Smp. 147 bis 148°. Gibt m H_2O-Dampfstrom das Ba-Salz der *m-Nitrobenzylmalon-* $IO_2)CH_2.CH(COOH)_2$. *m-Nitroverb. nach* Carrick, l), weiße, kristallinische Masse, Smp. 186,5°. p-Nitro- Cyanessigester und 20%iges NH_3 geben das *NH_4-Salz* *enyldicyanglutaconimids*, $C_{13}H_5O_4N_4(NH_4) + 1^1/_2H_2O$, (aus W.), gegen 250° unter NH_3-Entw. sich bräunend. gibt mit $AgNO_3$ einen gelben, mit $FeCl_3$ einen gelben, mit n schwach grünen Niederschlag. Das Cuproammonium- ver gefärbt. Aus dem *Ba-Salz*, $(C_{13}H_5O_4N_4)Ba + 6H_2O$ Kristalle), mit H_2SO_4 erhält man *p-Nitrophenyldicyan-* *p-Nitrophenyldicyandioxypyridin)*, $C_{13}H_6O_4N_4$, wasserfrei elbliche Kristalle, die sich unter vorherigem Bräunen bei zers. *p-Nitrobenzylcyanacetamid*, $C_{10}H_9O_3N_3$, farblose 168,5°. *p-Nitroverb. nach* Carrick, $C_{22}H_{17}O_7O_5$, kleine, , Smp. 194 bis 195°. Bei Einw. von 23%igem NH_3 auf n o-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigester tritt Verharzung ger Menge entsteht hierbei das *NH_4-Salz* der *o-Azoxy-* mp. 237 bis 242°) und *Trinitrohydrobenzamid*, $C_{21}H_{15}O_6N_5$. ehyd, Cyanacetamid und NH_3 geben *o-Nitrophenylcyan-* *Nitrobenzalcyanacetamid)*, $C_6H_4(NO_2)CH:C(CN)CONH_2$, de Nadeln, Smp. 173 bis 174°. Alkalilsgg. rufen grüne erd. Na_2CO_3-Lsg. und $Ca(OH)_2$ Blaufärbung hervor. Mit Dampfstrom bilden sich *o-Nitrophenylcyanacryl-* bzw. *alonsäure.* *Tr.*

t und A. Haller. Über das Kondensationsprodukt von ehyd mit Phenol in Gegenwart von Salzsäure [1]). — Da t (Marburg) eine Dissertation über denselben Gegenstand geben Vff. von einer demnächst erscheinenden Arbeit nach- ufige Mitteilung: Vff., welche die Darst. eines o-nitrierten zweckten, erhitzten o-Nitrobenzaldehyd, Phenol, Eisessig nz. HCl mehrere Stunden auf dem Wasserbade und ge- i zur *Verb.* $C_{13}H_8O_2NCl$, die vermutlich ein chloriertes $H_3(Cl) < {CO \atop NH} > C_6H_3OH$, darstellt. Diese Verb. bildet über 200° schm. und sublimieren, ist in NaOH, KOH, Fluorescenz mit gelber Farbe l., gibt aber eine schöne cenz, wenn man zur alkoh. Lsg. einen Tropfen Alkali zu- h. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$ und 1 Tropfen NH_3 eine ristallinische, in überschüssigem NH_3 l. Fällung. *Methyl-* $_2NCl$, mit CH_3J und KOH in A. erhalten, lange, gelbe 144°. *Benzyläther*, $C_{13}H_7ClO_2N.C_7H_7$, Smp. 142°. Mit nd Alkali erhält man die *Benzoylverb.*, $C_{13}H_7ClO_2N$ Kristalle, Smp. 231°. Reduzierende Agenzien liefern ein was allerdings gegen obige Konstitutionsformel sprechen *Tr.*

c. chim. [3] **31**, 530—533.

Franz Sachs und Emil Sichel. Über p-substi benzaldehyde[1]). — Vf. stellten aus Dinitrobenzaldehyd d mit Titanchlorid in salzsaurer Lsg. den *4-Nitro-2-am* $C_7H_6O_3N_2 = NO_2 . C_6H_3(NH_2)CHO$, dar. Feine Nade Derselbe entsteht auch, wenn man die Bisulfitverb. d aldehyds mit $FeSO_4$ und $CaCO_3$ red. *Benzylphenylhydraz* $= NO_2(NH_2)C_6H_3 . CH : N . N(C_6H_5) . CH_2 . C_6H_5$, viol Smp. 155°. *Semicarbazon*, $C_8H_9O_3N_5$, rotgelbe Kristalle. *C* hellgelbe Kristalle, Smp. 193°. *4-Nitro-2-amidobenzylide* $O_2N_3 = (NO_2)(NH_2)C_6H_3CH : NC_6H_5$, prächtig rote 147°. *Derivate des 2-Nitro-4-chlorbenzaldehyds. 2-Ni aldoxim*, $C_7H_5O_2N_2Cl = NO_2 . C_6H_3Cl . CH(NOH)$, zusammengelagerte Fasern (aus A.), Smp. 172°. *Methylp verb. des 2-Nitro-4-chlorbenzaldehyds*, $C_{17}H_{12}O_3N_3Cl =$ $. CH : (C_3ON_2)(C_6H_5)(CH_3)$, Smp. 180°. *2-Nitro-4-chlorb* $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_3(NO_2)Cl . CH : NC_6H_5$, gelblichweiß 93°. Gibt man zu einer eiskalten Mischung von Nitrocl und Aceton eine Lsg. von PO_4Na_3, so erhält man *2-Nitr milchsäureketon*, $C_{10}H_{10}O_4NCl = NO_2 . C_6H_3Cl . CH(OH)$ lange, fächerartige Spieße (aus W.), Smp. 76°. Gibt in wenig NaOH oder Na_2CO_3 den *Dichlorindigo*, $C_{16}H_8O_2$ Flocken, Nadeln (aus Anilin). Nitrochlorphenylmilchsä beim kurzen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und C *2-Nitro-4-chlorzimtsäureketon*, $C_{10}H_8O_3NCl = NO_2 . C$ $. COCH_3$, sternförmig gruppierte, lange Spieße (aus verd. Den *2-Nitro-4-brombenzaldehyd*, $NO_2 . C_6H_3Br . CHO$, er man 2,4-Nitroaminobenzaldoxim nach Zugabe von eine $(SO_4)_3$ und konz. HBr mit Wasserdampf dest. *Semi* O_3N_4Br, gelblichweiße Kristalle, Smp. 276°. *Oxim*, C_7H Schuppen, Smp. 164°. Mit Aceton liefert der Aldehyd *bromphenylmilchsäureketon*, $C_{10}H_{10}O_4NBr$, breite Spieße 92°. Hieraus entsteht mit Soda der *Dibromindigo*, $C_{16}H$ lette Flocken. Das obige Keton gibt beim Erwärmen anhydrid das *2-Nitro-4-bromzimtsäureketon*, $C_{10}H_8O_3NB$ Nadeln, Smp. 109°. Mit Anilin gibt der obige Aldehy *4-brombenzylidenanilin*, $C_{13}H_9O_2N_2Br$, hellgelbe, seidegl Smp. 105°. Das *Acetal des 2,4-Dinitrobenzaldehyds*, C_9H_{10} $. C_6H_3 . CH(OCH_3)_2$, entsteht durch Einw. von methyl 2,4-Dinitrobenzaldehyd. Hellgelbes, dickflüssiges Öl, 185°. Kocht man Methylphenylpyrazolon mit Dinitroben essig, so entsteht die *Methylphenylpyrazolonverb. des Dini* $C_{17}H_{12}O_5N_4 = (NO_2)_2 . C_6H_3CH : (C_3ON_2)(CH_3)C_6H_5$, Sm wurde dargestellt die *Methylphenylpyrazolonverb. des o-Ni* $C_{17}H_{13}O_3N_3$, orangerote Kristalle, Smp. 154°. Das o-N zylidenanilin wird in Toluollsg., dem direkten Sonnenli in *2-Nitroso-4-chlorbenzanilid*, $C_{13}H_9O_2N_2Cl = NO .$ C_6H_5, umgesetzt. Kristalle (aus Nitrobenzol), Smp. 170 *benzyliden-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{14}O_4N_4 = C_6H_4(N : C$

---

[1]) Ber. 37, 1861—1874; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1419.

t man, wenn man eine Lsg. von o-Nitrobenzaldehyd in wenig sig mit p-Phenylendiaminchlorhydrat und essigsaurem Natrium tzt. Nadeln (aus Aceton), Smp. 208°, die sehr lichtempfindlich *Bisdinitrobenzyliden-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{12}O_8N_6 = C_6H_4[N$. $C_6H_3(NO_2)_2]_2$, goldgelbe Nadeln, Smp. 252°. *Bis-o-nitro-p-chlor-yliden-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{12}O_4N_4Cl_2 = C_6H_4(N:CH.C_6H_3Cl$ $)_2$, hellgelbe, sehr lichtempfindliche, bei 230° schm. Kristalle. Aus tro-p-brombenzaldehyd scheint beim Belichten *2-Nitroso-4-brom-ësäure*, $C_7H_4O_3NBr = C_6H_3(NO)(Br)COOH$, schneeweiße, rhom-e Täfelchen, Smp. 222 bis 225°, zu entstehen. Belichtet man ro-p-brombenzaldehyd in alkoh. Lsg., so erhält man *2-Nitroso-4-benzoësäureäthylester*, $C_9H_8O_3NBr = C_6H_3Br(NO)CO_2C_2H_5$, rhom-e Prismen, Smp. 155°. Gibt, mit p-Nitrobenzylcyanid kondensiert, *2-Carbäthoxy-5-bromanil des p-Nitrobenzoylcyanids*, $C_{17}H_{12}O_4N_3Br$ $O_2.C_6H_4(CN)C:N.C_6H_3Br.COOC_2H_5$, Smp. 144°. Der *2-Amido-orbenzaldehyd*, $C_7H_6ONCl = C_6H_3Cl(NH_2)COH$, bildet sich aus dem chlorbenzaldehyd bei der Reduktion mit Titanchlorid. Lange Nadeln, 86°. *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}N_3Cl$, weiße, perlmutterglänzende chen, Smp. 230°. *Methylphenylpyrazolonverb. des o-Amido-p-chlor-ldehyds*, $C_{17}H_{14}ON_3Cl$, Kristalle (aus Eisessig), Smp. 265°. *Tr.*

Heinrich Goldschmidt. Über die isomeren m-Nitrobenz-xime[1]). — Die Angabe von Ciamician und Silber[2]), daß das Vf. beschriebene m-Nitrobenzsynaldoxim (Smp. 116 bis 118°) ein enge von Antialdoxim und verhältnismäßig wenig Synaldoxim sein , veranlaßte Vf., die früheren Versuche zu kontrollieren. Aller-s ließ sich der Smp. des aus verd. A. umkristallisierten Prod. bis 121 bis 122° erhöhen für das Synaldoxim, doch zeigte die kristallo-hische Untersuchung, sowie die verschiedene Löslichkeit des Anti-Synaldoxims in Ä. und in Bzl., daß die Angaben obiger Forscher nicht bestätigen. Weitere Versuche des Vfs. lehrten nun, daß bei ältnismäßig niedriger Temperatur das Synaldoxim in die Antiform geht. Die gleiche Umwandlung tritt beim Belichten ein. *Tr.*

Franz Sachs in Berlin. Verfahren zur Darstellung der p-Ha-n-o-nitrobenzaldehyde. [D. R.-P. Nr. 149748][3]). — Erhitzt man minonitrobenzaldoxim mit wäss. HCl oder HBr und Fe_2Cl_6 zum n, so findet eine Abspaltung der Oximgruppe und ein Ersatz der nogruppe durch Cl oder Br statt. Man erhält auf diese Weise em *p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde.* Nach einem weiteren Patent lben unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 149749[4]), wird p-Halogen-robenzaldehyd in glatter Weise erhalten, wenn man Amidonitro-aldoxim diazotiert und die Diazogruppe durch Halogen ersetzt (z. B. en in saurer Lsg. mit Cuprohalogenverbb.), wobei gleichzeitig auch Oximgruppe abgespalten wird. *Oett.*

Paul Cohn und Albert Blau. Über substituierte Benzalde-(o-Chlor-m-nitrobenzaldehyd und Dimethyl-o-amidobenzaldehyd[5]). Den *2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd*, $C_6H_3Cl(NO_2)COH$, bereiteten Vff.,

---

[1]) Ber. 37, 180—184. — [2]) Ber. 36, 4270; vgl. JB. f. 1903, S. 726. — tentbl. 25, 650; vgl. JB. f. 1903, S. 1419. — [4]) Patentbl. 25, 650. — ien. Akad. Ber. 113, 26—35.

indem sie technisch gewonnenen Chlornitrobenzalde geringer Menge beigemengten 2-Chlor-3-nitrobenzald kristallisieren trennten. Seine Konstitution wurde du seines Oxims in das bereits bekannte Nitril (Smp. 1 mittelt. Der 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd bildet weiße Nadeln, Smp. 80°. *Phenylhydrazon* (Smp. 183°). *Ox* 147°). Beim Kochen des Aldehyds mit überschüssi Verkochen der SO_2 mit HCl entsteht das *Chlorhydr 5-amidobenzaldehyd*, welches, mit Essigsäureanhydrid gekocht, den *2-Chlor-5-acetamidobenzaldehyd*, C_9H_8C deln, Smp. 163 bis 164°), liefert. *m-Nitro-o-dimethyla* $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2N.(NO_2)C_6H_3.COH$, aus D 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd beim Stehen der alkoh. Lsg. gelbe Nadeln, Smp. 105°. *Oxim*, schöne, gelbe Na *Phenylhydrazon*, rote Nadeln, Smp. 168°. In NaHS Aldehyd unverändert auf, mit HCl gibt er ein ll. $PtCl_4$ ein leicht zersetzbares Pt-Salz. Anilin und 2-C aldehyd geben *o-Chlor-m-nitrobenzylidenanilin*, $C_{13}H_9$ $(Cl)(NO_2)CH:NC_6H_5$, gelbe Nadeln, Smp. 103°. A *o-Chlor-m-nitrobenzyliden-p-toluidin*, $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$, zende Blättchen, Smp. 133°. *o-Chlor-m-nitrobenzylide* zende, grünliche Schuppen, Smp. 125°. *o-Chlor-m- naphtylamin*, $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$, gelbe Nadeln, Smp. 176° *o-amidobenzaldehyd*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.COH$, bereitete eine methylalkoh. Lsg. von o-Amidobenzaldehyd in G mit Dimethylsulfat mäßig erwärmten. Zur Reinigung Wasserdampf destillierte Reaktionsprod., welches au Aldehyd, sowie aus Mono- und Dimethylamidobenzalde Essigsäureanhydrid behandelt, dann mit Soda alkalis der Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Die A Amidobenzaldehyd und dessen Monomethylverb. sin Auch kann man die HCl-Lsg. vom Methylierungspr behandeln, das Nitrosamin mit Ä. ausschütteln und sieren den Aldehyd mit Wasserdampf abtreiben. Ma Dimethyl-o-amidobenzaldehyd als gelbes Öl, $Sdp._{30}$ 14 *Pt-Salz*, $C_{18}H_{24}O_2N_2Cl_6Pt$, lichtbraune Nadeln. *Oxi* Smp. 84 bis 85°. In wäss. alkoh. Lsg. gibt der Aldeh das *Tetramethyl-o-diamidobenzalazin*, $C_{18}H_{22}N_4 = (C$ $:N.N:CH.C_6H_4N(CH_3)_2$, gelbe Nadeln, Smp. 148 b HCl farblos l., gibt ein kristallisiertes Pt-Salz. Aus o- und Hydrazin erhält man *o-Diamidobenzalazin*, C_{14} Nadeln, Smp. 248°.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel Darstellung von Sulfosäuren des Benzaldehyds aus T [D. R.-P. Nr. 154528] [1]). — Oxydiert man Toluolsulfo und H_2SO_4, so entstehen hauptsächlich Sulfobenzoës dation der Methylgruppe bleibt jedoch bei der Aldeh wenn man rauchende H_2SO_4 anwendet, in diese das g

[1]) Patentbl. 25, 1646.

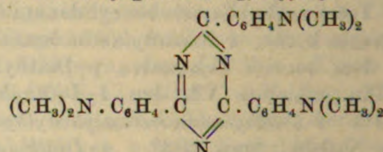
t und dann erst die zu oxydierende Substanz zufügt. Man
ese Weise, selbst bei großem Überschuß an Oxydations-
ydsulfosäuren. *Oett.*

ann und Burkhard Frey. Über die Herstellung von
benzaldehyden [1]). — Um 4-Äthylaminobenzaldehyd zu er-
Vff. aus Äthylanilin, HCOH, salzsaurem Nitrosodimethyl-
Cl zunächst *4-Äthylaminobenzyliden-4'-aminodimethylanilin*
die mit Sulfanilsäure daraus gewonnene *4-Äthylamino-*
anilsäure, $C_{15}H_{16}O_3N_2S$ (rotbraunes Kristallpulver), durch
Alkali in Sulfanilsäure und *4-Äthylaminobenzaldehyd,*
palten. Der Aldehyd bildet fast farblose Nadeln (aus Bzl.
Smp. 79°. *4-Äthylaminobenzalphenylhydrazin,* $C_{15}H_{17}N_3$,
Smp. 178°. *4-Äthylaminobenzaldoxim,* $C_9H_{12}ON_2$, schwach
Smp. 118°. Der *4-Dimethylaminobenzaldehyd,* $C_9H_{11}ON$
kann aus Tetramethyldiaminobenzylidenanilin entweder
von NOONa auf die in verd. HCl gelöste Base oder durch
iner Lsg. der Base in verd. Essigsäure mit HCOH ge-
n. Das *4-Dimethylaminobenzalphenylhydrazin,* $C_{15}H_{17}N_3$
, Smp. 148°), erhält man in sehr guter Ausbeute, wenn
. von Tetramethyldiaminobenzylidenanilin in A. und Eis-
ylhydrazin kocht. *4-Dimethylaminobenzaldoxim,* $C_9H_{12}ON_2$,
Aus dem bereits bekannten p-Diäthylaminobenzyliden-
hylanilin erhielten Vff. den *4-Diäthylaminobenzaldehyd,*
mp. 41°). *4-Diäthylaminobenzalphenylhydrazin,* $C_{17}H_{21}N_3$,
raune Nadeln, Smp. 103°. *4-Diäthylaminobenzaldoxim,*
Smp. 93°. Zur Darst. von *4-Methyläthylaminobenzaldehyd,*
, Smp. 14°, Sdp.$_{20}$ 180°), geht man von dem aus Methyl-
ormaldehyd, HCl und salzsaurem Nitrosodimethylanilin ge-
Methyläthylaminobenzyliden-4-aminodimethylanilin, $C_{18}H_{23}N_3$
6° schm. Nadeln), aus. *4-Methyläthylbenzalphenylhydrazin,*
aungelbe Nadeln, Smp. 114°. Als Ausgangsmaterial für
o-1-toluyl-3-aldehyd, $C_9H_{11}ON$ (feine, glänzende Nadeln,
dient *4-Methylamino-3-methylbenzyliden-4'-dimethylamino-*
$_1N_3$, das aus Monomethyl-o-toluidin, HCOH, HCl und
ylanilin erhalten wurde und gelbgrüne, kleine Prismen
° bildet. *6-Methylamino-1-methyl-3-benzalphenylhydrazin,*
lbe Nadeln, Smp. 124°. Den *6-Äthylamino-1-toluyl-3-*
$_{13}ON$, erhält man aus Monoäthylanilin, HCOH und salz-
odimethylanilin. Schwach gelbe, glänzende Prismen, Smp.
lhydrazon, $C_{16}H_{19}N_3$, gelbe Nadeln, Smp. 95°. *Oxim,*
farblose Blättchen, Smp. 82°. Analoge Versuche, aus Di-
iäthyl-o-toluidin die entsprechenden Aldehyde darzustellen,
tiv. Von m-Chlordimethylanilin ausgehend, erhielten Vff.
4-dimethylaminobenzaldehyd, $C_9H_{10}OCl$, farblose Nadeln,
sen *Phenylhydrazon,* $C_{15}H_{16}N_3Cl$, gelbe, bei 122° schm.
. Beim Nitrieren des vorgenannten Aldehyds entsteht
o-4-dimethylaminobenzaldehyd, $C_9H_9O_3N_2Cl$, schöne, große,
, Smp. 125°. *Phenylhydrazon,* $C_{15}H_{15}O_2N_4Cl$, schöne,

7, 855—866.

rotviolette Nadeln, Smp. 166°. *Oxim*, $C_9H_{10}O_3N_3Cl$, orangerot Smp. 178°. Das *Chlornitrodimethylaminobenzylidenanilin*, $C_{15}H$ (ziegelrote Nadeln, Smp. 118°), bildet sich beim Kochen von C dimethylaminobenzaldehyd mit Anilin. Aus Chlornitrodimeth benzaldehyd, Benzolsulfinsäure und CH_3COONa beim Erhit Druck auf 150° entsteht *4-Nitrodimethylamino-1-diphenyl aldehyd*, $C_{15}H_{14}O_5N_2S = C_6H_5SO_2 . C_6H_2(NO_2) . N(CH_3)_2 . CO$ goldgelbe Blättchen, Smp. 196°.

Franz Sachs und Paul Steinert. Zur Kenntnis d methylaminobenzaldehyds [1]). — Der technische *Dimethyla aldehyd* läßt sich durch Dest. im Vakuum leicht reinigen, S bis 177°. Aus Dimethylaminobenzaldehyd und alkoh. NH_3 b *Hexamethyltriaminohydrobenzamid*, $C_{27}H_{33}N_5 = [(CH_3)_2N . C_6H$ weiße Prismen, Smp. 193°; lösen sich in Eisessig und E anhydrid mit tief dunkelgrüner Farbe. *Chlorhydrat*, $C_{27}H_{33}$ Smp. 264 bis 265°. *Pikrat*, $C_{27}H_{33}N_5 . C_6H_3O_7N_3$, färbt sich hitzen grün, schm. bei 213°. *Oxalat*, Smp. 140 bis 145°. hitzen auf 150 bis 160° liefert das Hexamethyltriaminohydro neben *Hexamethyltriaminokyaphenin*, $C_{27}H_{30}N_6$:



eigelbes Prod. (aus Nitrobzl.), Smp. 357°, noch *Octomethylte tetraphenylpyrazin oder -piperazin*, $C_{36}H_{46}N_6$, Smp. 95°. erhält man aus der letztgenannten Verb. das *Octomethyltetraa phenyldibrompiperazin*, $C_{36}H_{44}N_6Br_2$, Smp. 95°. Bei Einw. v säureanhydrid auf das p-Dimethylaminobenzaldoxim erhält guter Ausbeute das *p-Dimethylaminobenzonitril (p-Cyandimeth* $C_9H_{10}N_2 = (CH_3)_2N . C_6H_4CN$, weiße, kristallinische Flocken Smp. 76°, Sdp.$_{758}$ 318°. Bei der Nitrierung des genannten konz. H_2SO_4 entsteht *p-Dimethylamino-m-nitrobenzamid*, C_9 $= (CH_3)_2N . C_6H_3(NO_2)CONH_2$, Smp. 210°. Läßt man NO eine Lsg. von Dimethylaminobenzonitril in verd. HCl reag bildet sich *p-Methylnitrosoaminobenzonitril*, $C_8H_7ON_3 = (CH$ $. C_6H_4 . CN$, Kristalle (aus W.), Smp. 125°. Gibt beim Kochen und $SnCl_2$ das *p-Methylaminobenzonitril*, $C_8H_8N_2 = CH_3NH .$ weiße Kristalle, Smp. 85 bis 86°. Mit C_6H_5MgBr liefert aminobenzaldehyd das bei 69 bis 70° schm. *Dimethylaminobe* $(CH_3)_2N . C_6H_4CH(OH) . C_6H_5$. Eine bei 48° schm. Verb. $. C_6H_4 . CH:CH . CH_3$ entsteht aus C_2H_5MgBr und obigem Die Doebnersche Aldehydrk. mit Brenztraubensäure und β- amin führt beim Dimethylaminobenzaldehyd zur *αp-Dimet phenyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$, Smp. 293 bis 295 spaltet bei 300 bis 310° CO_2 ab und liefert *αp-Dimethylami β-naphtochinolin*, $C_{21}H_{18}N_2 = C_{10}H_6(C_3H_2N) . C_6H_4N(CH_3)_2$

[1]) Ber. 37, 1733—1745.

eim Nitrieren obiger Säure entstand *Dinitro-α p-dimethyl-* *-naphtocinchoninsäure*, $C_{22}H_{16}O_6N_4$, Smp. 260 bis 263°. ton und Dimethylaminobenzaldehyd in Ggw. von wenig lt man *Dimethylaminobenzalacetylaceton*, $C_{14}H_{17}O_2N$, hell- Smp. 95°. Analog gewinnt man mit Benzoylaceton das *benzalbenzoylaceton*, $C_{19}H_{19}O_2N$, monokline Prismen, Smp. die Einw. von Dimethylaminobenzaldehyd auf 2,4-Dinitro- *Dimethylamino-2′, 4′-dinitrostilben*, $C_{16}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)_2N$ H . $C_6H_3(NO_2)_2$, führt. Lange Nadeln, Smp. 181°. Analog it 2, 6-Dinitrotoluol eine Verb., die blauviolette Nadeln d 2, 4, 6-Trinitrotoluol mit Dimethylaminobenzaldehyd ein *Additionsprod.*, $C_9H_{11}ON . C_7H_5O_6N_3$, liefert. *Tr.*

ting und J. Demant. Über den Nitro-p-dimethyl- hyd und einige seiner Abkömmlinge [1]). — Von genanntem n Vff. eine Anzahl Abkömmlinge dargestellt. Bei der Aldehyds mit $KMnO_4$ in Ggw. von Soda resultiert *omethylamidobenzoësäure*, $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_3(NH . CH_3)$, prächtig gelbe Nädelchen, Smp. 288°. Bei der Einw. drid in Ggw. von wenig konz. H_2SO_4 entsteht aus obiger *Nitro-4-acetylmonomethylaminobenzoësäure*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, Smp. 190°. In der üblichen Weise wurde der *3-Nitro-* *aminobenzoësäureäthylester*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, gelbe Nadeln, 102°, erhalten. *3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldoxim*, range gefärbte Prismen, Smp. 132°, färben in Lsg. tan- olle intensiv orange. *3-Nitro-4-dimethylaminobenzonitril*, adratische, gelbe Blättchen, Smp. 114 bis 115°. Dieses oh. Lsg. mit NaOH verseift, liefert *3-Nitro-4-dimethyl-* *ure*, $C_9H_{10}O_4N_2$, hellgelbe Nadeln, Smp. 214 bis 215°. *-dimethylaminobenzoësäureäthylester* bildet hellgelbe Blätt- . 80 bis 81°. Nitriert man die Dimethyl-p-aminobenzoë- lt man die obige 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure, die ion mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur in 3-Nitro- benzoësäure (Smp. 288°) übergeht. *Tr.*

ndici. Über die Gattermannsche Reaktion zur Syn- cher Aldehyde. Anwendung auf p-Xylol [2]). — In einer ilung ist gezeigt worden, daß, wenn man bei der Gatter- k. zur Synthese von aromatischen Aldehyden p-Xylol an- intramolekulare Umlagerung eintritt, so daß man zum d gelangt. Da zwischen den Beobachtungen des Vfs. n von Harding und Cohen gewisse Widersprüche be- t Vf. p-Dimethylbenzaldehyd nach der Methode von d m-Dimethylbenzaldehyd aus m-Xylol nach der Gatter- k. bereitet, andererseits aber auch nach der letzteren Rk. us p-Xylol dargestellt. Die Versuche zeigten nun, daß hypothetischen Formylchlorids in statu nascendi auf Wanderung einer CH_3-Gruppe von p- nach m-Stellung d die COH-Gruppe an Stelle der frei gewordenen CH_3-

, 1028—1032. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, II, 114—124.

Gruppe tritt, und daß diese Wanderung von CH_3 durch A ursacht wird. Gibt man zu dem Aldehydprod., das nach der mannschen Rk. aus p-Xylol erhalten wird, frisch destilliert erhitzt die Mischung mehrere Stunden bei Wasserbadtempera nach dem Erkalten Malonsäure zu, die in absolutem A. gelös überläßt das Ganze einen Tag sich selbst, so erhält man e kristallinische Masse. Erhitzt man dann bei Wasserbadtemp entweicht CO_2, und man kommt schließlich zu einer grünviolett der man das Anilin mit HCl entzieht. Die gebildete Säure *(m-zimtsäure)* wird hierauf mittels Na_2CO_3 von den farbigen Ne getrennt und aus der filtrierten alkalischen Fl. nach Ansäuern mittels Ä. ausgezogen. Nach dem Umkristallisieren schm. si bis 177° und addiert in Chlf.-Lsg. Brom. Zu derselben m-zimtsäure gelangte Vf., als er von dem Aldehyd ausging, Gattermann aus m-Xylol bereitet war. Das *Ag-Salz*, C_{11} bildet sehr kleine Blättchen. Vf. hat andererseits *p-Dimethyl* $C_{11}H_{12}O_2$, dargestellt. Dieselbe erhielt er in bei 129 bis 1 Blättchen. Das *Ag-Salz*, $C_{11}H_{11}O_2Ag$, wurde in gelatinö erhalten. Mit Brom erhält man die *p-Dimethylphenyldibro säure*, $C_{11}H_{12}O_2Br_2$, Nädelchen, Smp. 179 bis 180° unter Z Schluß hat Vf. auf p-Xylol $AlCl_3$ unter denselben Bedingu wirken lassen, wie es bei der Gattermannschen Methode Es enstand hierbei ein Gemisch von Xylolkohlenwasserstoffen der Oxydation Isophtalsäure und Terephtalsäure lieferte. D such beweist, daß m-Xylol neben p-Xylol in dem Reaktions halten ist.

E. Knoevenagel und Albert Herz. Kondensation aldehyd mit Malonester und Acetylaceton [1]). — *Cinnamylide ester*, $C_{23}H_{30}O_8$, erhält man bei Einw. von Piperidin auf ei von Zimtaldehyd und Malonester. Dünnflüssiges Öl, Sdp.$_{9}$ 2 36°. Aus Zimtaldehyd, Acetylaceton und einigen Tropfen bildet sich *Cinnamylidenacetylaceton*, $C_{14}H_{14}O_2$, gelblicher, scher Körper, Smp. 102,5°, Sdp.$_{17}$ 191°, Sdp. 304° bei gew Druck.

K. Auwers. Über Umlagerung von O-Acylverbind N-Derivate [2]). — Die O-Acetate der Phenylhydrazone von ar o-Oxyaldehyden sind unter gewöhnlichen Bedingungen beständi sie können jedoch durch verschiedene Mittel in die isomere umgewandelt werden. Die Verschiebung des Säurerestes leichtesten durch Eisessig bewirkt (mehrstündiges Erwärmen Wasserbade oder kurzes Kochen). Ebenso wirkt Erhitzen m oder Chinolin auf 100° bzw. 115 bis 120°. Der Vorgang is intramol. Umlagerung aufzufassen.

K. Auwers und R. Bondy. Über Phenylhydrazone ei matischer Oxyaldehyde [3]). — Aus den Versuchen der Vff. e daß die Phenylhydrazone sämtlicher untersuchter Oxyaldehy

---

[1]) Ber. 37, 4483—4484. — [2]) Daselbst, S. 3903—3905. — [3]) S. 3915—3929.

er Behandlung mit Essigsäureanhydrid in O-N-Diderivate, er Einw. in N-Monoacetate verwandelt werden. Letztere bei der partiellen Verseifung der Diacetylverbb. Acet CH_3COCl in Pyridinlsg., so entstehen als Hauptprodd. denen nur wenig N-Acetat oder Diacetat beigemengt ist. Orthoderivate lassen sich in die isomeren N-Verbb. um*ate des 5-Nitro-2-oxy-1-methyl-5-benzaldehyds.* Der ge-d, $C_8H_7O_4N$, wurde durch Einw. von rauchender HNO_3 h von o-Homosalicylaldehyd und Eisessig erhalten. Feine, Smp. 134°. Der Aldehyd gibt in Chlf.-Lsg. mit Phenyl-niederer Temperatur ein *wasserhaltiges Hydrazon (rote* $C_{14}H_{15}O_4N_3$, derbe, tief rote Kristalle, die bei 206 bis ieser Smp. ist aber für den roten Körper nicht charak-letzterer schon bei viel niederen Temperaturen in den nt. Möglicherweise liegt in dem roten Körper nur ein elben vor. *Gelbe Modifikation*, *wasserfreies Hydrazon,* t in der Mutterlauge von der Darst. des roten Hydrazons entsteht aus der roten Modifikation durch Erhitzen, ssig, A., Aceton oder durch Umkristallisieren. Goldgelbe, hende Nadeln, Smp. 206 bis 207°. *N-Acetat des Hydr-*O_4N_3, lange, seidenglänzende, weiße Nadeln, Smp. 241 *Acetat des Hydrazons*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$, entsteht aus dem CH_3COCl in Ggw. von Pyridin. Derbe, glänzende Plätt-ite Nadeln (aus Bzl.), Smp. 205 bis 206°. Beim Um-aus A. erhält man ein Gemenge von viel roter mit sehr Substanz. *O-N-Diacetat des Hydrazons*, $C_{18}H_{17}O_5N_3$, ße Nadeln, Smp. 199 bis 200°. *Derivate des 5-Nitro-4-3-benzaldehyds.* Der durch Nitrieren von Homosalicyl-nene 5-Nitro-4-oxy-1-methyl-3-benzaldehyd, $C_6H_2(CH_3)$ H, gibt in Chlf. mit Phenylhydrazin bei — 5° das *Phenyl-*$H_{13}O_3N_3$, dünne, gelbe Plättchen (aus A.), Smp. 164 bis *tat des Hydrazons*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$, gelb gefärbte, derbe . 252 bis 253° unter vorherigem Erweichen. *O-Acetat,* gelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln, Smp. 155 bis eim mehrstündigen Erhitzen mit Eisessig, Pyridin oder s bei 252° schm. N-Acetat über. Beim Erhitzen des ds mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen ntsteht das *Triacetat des Aldehyds*, $C_{14}H_{15}O_8N = C_6H_2$ $C_2H_3O)CH(OC_2H_3O)_2$, rosettenförmig verwachsene, derbe, Smp. 132 bis 132,5°. Ein *O-N-Diacetat des Hydrazons,* das vermutlich ein Gemisch isomerer Diacetylverbb. dar-an beim Erhitzen des Hydrazons mit Essigsäureanhydrid cetat. Kanariengelbe Nadeln, Smp. zwischen 130 und *des 5-Nitro-6-oxy-1-methyl-3-benzaldehyds.* Dieses Mono-p. 152°) erhält man aus dem zugehörigen Aldehyd, wenn Eisessig mit der genau berechneten Menge konz. HNO_3 *nylhydrazon*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, orange bis tief braunviolett sseitige Plättchen, Smp. 153 bis 155°. *N-Acetat des* $_6H_{15}O_4N_3$, goldgelbe, glänzende Nadeln, Smp. 188 bis *t des Hydrazons*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$, orangegelbe, flache Nadeln

und Blättchen, Smp. 162 bis 163°. *Triacetat des A*[...] $= C_6H_2(CH_3)(NO_2)(OC_2H_3O).CH(OC_2H_3O)_2$, d[...] farblose Plättchen, Smp. 117 bis 118°.

K. Auwers und O. Bürger. Über Phenylhy[...] matischer Oxyaldehyde. II [1]). *Derivate des as. m-*[...] Sein *Phenylhydrazon* (Smp. 194°) bildet ein *O-*[...] schöne, rubinrote Nadeln (aus A.), Smp. 191°. Ent[...] trat von dem O-Acetat oder durch Erhitzen des O-[...] sowie durch partielle Verseifung des Diacetats mit[...] erhält man das *N-Acetat*, $C_{15}H_{13}O_4N_3$, feine, weiße[...] Das *O-N-Diacetat des Hydrazons* (rein weiße, derbe[...] Smp. 166 bis 167°) ist bekannt und irrtümlicherw[...] Grimm als Monoacetat beschrieben worden. Bei[...] dunsten einer Lsg. von obigem Nitroaldehyd in Ess[...] hält man das *Triacetat des Aldehyds*, $C_{13}H_{13}O_8N =$ [...] $CH(OC_2H_3O)_2$, große, farblose, anscheinend rhom[...] 114 bis 115°. *Derivate des v-Nitrosalicylaldehyds.* [...] (Smp. 139°) gibt ein *Diacetat* (Smp. 156°), das mit [...] Grimm beschriebenen angeblichen Monoacetat i[...] *O-Acetat des Hydrazons*, $C_{15}H_{13}O_4N_3$, bildet kleine, [...] Smp. 128°. *Derivate des m-Nitro-p-oxybenzaldeh*[...] Phenylhydrazon (Smp. 175 bis 176°) dieses Aldehy[...] *Diacetat des Hydrazons*, $C_{17}H_{15}O_5N_3$, bildet fein[...] *O-Acetat des Hydrazons*, $C_{15}H_{13}O_4N_3$, schöne, oran[...] 134 bis 135°, wird in Pyridinlsg. ins Hydrazon g[...] *des Hydrazons*, $C_{15}H_{13}O_4N_3$, entsteht durch part[...] Diacetats, sowie aus dem Hydrazon durch Einw. von [...] Goldgelbe Nadeln, Smp. 193 bis 194°. *Derivate* [...] *aldehyds.* Der genannte Aldehyd (Smp. 104 bis [...] stellungsweise von Vff. verbessert worden ist, gibt[...] *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}ON_2Br$. Hieraus erhält ma[...] überschüssigem Essigsäureanhydrid das *O-N-Diac*[...] $C_{17}H_{15}O_3N_2Br$, weiße, flache Nadeln, Smp. 136 b[...] *des Hydrazons*, $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$, weingelbe, glasglän[...] 138°. *N-Acetat des Hydrazons*, $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$, la[...] Nadeln, Smp. 152°. *Derivate des 2-Oxy-3-nitro-*[...] Der genannte *Aldehyd*, $C_7H_4O_4NBr$, entsteht aus m[...] und HNO_3 in Eisessiglsg. Schöne, leuchtend gelbe[...] bis 148°. *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$, große, d[...] Smp. 243°. *O-N-Diacetat des Hydrazons*, $C_{17}H$[...] gelbliche Nadeln, Smp. 203 bis 204°. *O-Acet*[...] $C_{15}H_{12}O_4N_3Br$, rote Nadeln, Smp. 209 bis 210°. [...] *azons*, farblose Nadeln, Smp. 248°.

K. Auwers und K. Sonnenstuhl. Über Acy[...] dungen mit gemischten Funktionen [2]). Vff. habe[...] frühere Versuche auch die Phenylhydrazone des [...] des p-Oxybenzaldehyds nach der Einhorn-Holl[...] benzoyliert. Löst man *Salicylaldehydphenylhydrazon*[...]

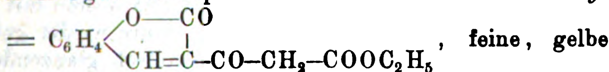
---

[1]) Ber. 37, 3929—3937. — [2]) Daselbst, S. 3937—39[...]

C_6H_5COCl hinzu und gießt nach längerem Stehen in , so gelangt man zum *O-Benzoat des Salicylaldehyd-*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, farblose Täfelchen, Smp. 148 bis 149°. ligen Kochen mit Eisessig kann das O-Benzoat nicht len, sondern es geht unter partieller Rückbildung des s Dibenzoat über. Dieses *O-N-Dibenzoat des Hydrazons*, ldet farblose Nadeln, Smp. 170 bis 171°. Analog dem erhält man das *O-Benzoat des Phenylhydrazons vom d*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, glänzende, büschelförmig verwachsene . 176 bis 177°. Die Benzoylierung von *Dibrom-p-oxy-in*, $C_6(CH_3)_2(OH)(Br_2)CH_2.NHC_6H_5$ (aus Dibrom-p-bromid bereitet), gab ein *O-Monobenzoat*, $C_{22}H_{19}O_2NBr_2$, e, Smp. 174 bis 175°. Läßt man auf obiges Anilido-)Cl und K_2CO_3 in Ä. einwirken, so gelangt man zur $C_{22}H_{19}O_2NBr_2$, Smp. 163 bis 165°. Nach Schotten- *Dibrom-o-oxybenzylanilin* bei der Benzoylierung ein $C_{20}H_{15}O_2NBr_2$, farblose Prismen und Tafeln, Smp. 167 *-Amidophenol* in Pyridinlsg. benzoyliert wurde, entstand *-Dibenzoat*, $C_{20}H_{15}O_3N$ (Smp. 231°), ein *N-Benzoat*, p. 212 bis 213°). Nach Schotten-Baumann entsteht enzoat. *m-Amidobenzylalkohol* gab bei der Benzoylierung s *O-N-Dibenzoat*, $C_{21}H_{17}O_3N$, farblose Nädelchen, Smp. ieraus erhält man bei kurzer Digestion mit NaOH das *Benzoat*, $C_{14}H_{13}O_2N$, dünne Nädelchen, Smp. 115°. Aus hält man das bei 91 bis 92° schm. *O-N-Dibenzoat*. Die on *Diphenyloxäthylamin* führte zu dem bei 235 bis 236° *t*. Entsteht auch durch partielle Verseifung des von schriebenen Dibenzoats. Analog wurde das *N-Benzoat xäthylamins*, $C_{21}H_{19}O_2N$, bereitet. Farblose Nadeln,

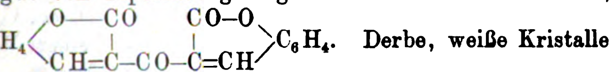
Tr.

nagel und E. Langensiepen. Kondensationen von und β-Oxy-α-naphtaldehyd mit Acetondicarbonsäure- Kondensation gleicher Moll. Salicylaldehyd und Aceton-er in Ggw. von Piperidin führt zum *Cumarinketoessig-*



$= C_6H_4\langle{}^{O—CO}_{CH=C-CO-CH_2-COOC_2H_5}$, feine, gelbe

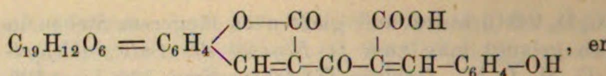
Smp. 105°, rein weiße Nadeln (aus Ligroin), Smp. 104°. n von genanntem Ketoester enthalten noch Dicumarin-5°) und Cumarincarbonsäure (Smp. 187°). Bei der on 2 Moll. Salicylaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbon-gw. von Piperidin gelangt man zum *Dicumarinketon*,



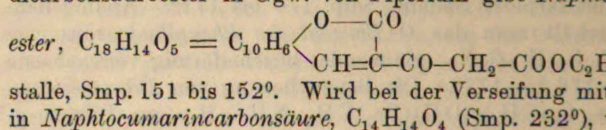
$H_4\langle{}^{O—CO}_{CH=C-CO-C=CH}{}^{CO-O}\rangle C_6H_4$. Derbe, weiße Kristalle

er Aceton), Smp. 236°. Zu dem gleichen Dicumarin-an auch, wenn man Cumarinketoessigester mit Salicyl-siert. *Oxim vom Dicumarinketon*, $C_{19}H_{11}O_5N$, lange, n (aus Nitrobzl.), Smp. 251°. *Cumarinketocumarsäure*,

4492—4496.



eine Lsg. von Dicumarinketon in kalt gesättigter Sodal KOH mit HCl versetzt wird. Rein weiße, nadelförmi 259 bis 260°. Die Kondensation von β-Oxy-α-naphtald dicarbonsäureester in Ggw. von Piperidin gibt *Napht*



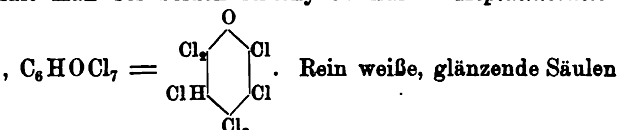
stalle, Smp. 151 bis 152°. Wird bei der Verseifung mi in *Naphtocumarincarbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_4$ (Smp. 232°),

E. Knoevenagel und Robert Arnot. Ko Salicylaldehyd mit Cyanessigester, Benzoylessigester u — Salicylaldehyd und Cyanessigester geben in Ggw Piperidin schon in der Kälte den *Salicylidenbiscyanessig* Kristalle (aus A.), Smp. 139 bis 140°. Beim Kochen der Ester unter Zers. Hierbei entsteht neben einem n suchten Prod. (Smp. 180 bis 250° unter Zers.) ein geringer Menge, der bei 85° schm. Dieses Prod., *phenylpropan-$\alpha\alpha\gamma$-tricarbonsäureanhydrid*, $C_{12}H_8O_5$ man auch in weißen, bei 85 bis 86° schm. Blättchen Salicylidencyanessigester mit verd. HCl 1 Stunde lebh *zoylcumarin*, $C_{16}H_{10}O_3$ (weiße Nadeln, Smp. 130°), bild mol. Mengen von Benzoylessigester und Salicylaldeh versetzt. Das bisher noch nicht beschriebene *Salic* $C_{17}H_{26}ON_2$, Kristalle (aus Ä.), Smp. 86 bis 87°, Zusammenbringen von Salicylaldehyd mit Piperidin be Erwärmt man dieses Salicylidenbispiperidin oder auch mit Benzoylessigester, so erhält man Benzoylcumarin. *zoylcumarins*, $C_{16}H_{11}O_3N$, weiße Nadeln, Smp. 148 bi mol. Mengen von Salicylaldehyd und Acetylaceton unt mit Piperidin versetzt, so bildet sich *Salicylidenacetyl* Kristalle (aus Bzl.), Smp. 85°. Gibt mit Brom ei Körper. In Alkali ist das Salicylidenacetylaceton mit lich und wird aus solcher Lsg. durch Säure wieder g konz. alkalischen Lsg. erhält man metallisch glänzen des Kaliumsalzes, das in W. mit orangeroter Farbe *des Salicylidenacetylacetons*, $C_{12}H_{13}O_3N$, weiße Blättch 110°. Verd. Säuren fällen aus einer alkoh. Lsg. des acetons eine weiße, kristallinische *Verb.*, $C_{15}H_{16}O_3$, vom Zers. Diese Verb. bildet sich nach der Gleichung 2 $= C_{15}H_{16}O_3 + C_6H_5COOH + CH_3COOH$. *Oxim*, C 118°. Die Verb. (Smp. 105°) löst sich in viel heißem hellgelbe Nadeln vom Smp. 109° in geringer Menge. Säuren zur wäss. Lsg. der Verb. $C_{15}H_{16}O_3$ (Smp. 1 flockiger, bei 70 bis 75° unter Zers. schm. Niedersc man den bei 109° schm. Körper längere Zeit mit W.

[1]) Ber. **37**, 4496—4502.

l aus der Lsg. fällt der bei 70 bis 75° unter Zers. schm. rhitzen der bei 105° schm. Verb. mit HNO_3 im Rohr einen gelben, bei 113° schm. Körper, der ein in gelben sierendes, beim Erhitzen heftig explodierendes Kalium- *Tr.*

Biltz. Über die oxydierende Chlorierung des o-Oxy- nd des p-Oxybenzaldehyds [1]). — Leitet man durch die nten Aldehyde in 95%iger Essigsäure Chlor, so bilden n Charakter der Ketochloride. Bei der oxydierenden hält man bei beiden Aldehyden nur *α-Heptachlorketo-*



. Rein weiße, glänzende Säulen r Essigsäure). Bei mittlerer Temperatur gegen Säuren gegen Alkalien sehr unbeständig. Beim Erhitzen auf as Heptachlorketotetrahydrobenzol HCl ab und liefert *ihydrobenzol*, gelbstichige Nadeln, Smp. 106°. Bei 200° annter Rk. *Perchlorphenylenoxyd*, $(C_6Cl_4O)_x$, in mehr oder ntlicher Menge auf. Hexachlorketodihydrobenzol wird Eisessiglsg. leicht und glatt zu *Pentachlorphenol* (Smp. red. Bei Einw. von konz. HNO_3 auf Hexachlorketodi- tsteht *Chloranil* (Smp. 292°). *Tr.*

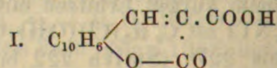
Biltz und Karl Stepf. Über die Chlorierung des [2]). — Vff. fanden, daß man Monochlorsalicylaldehyd ch vorsichtiges Chlorieren von unverd. Salicylaldehyd leiten der berechneten Menge Chlor (aus HCl und be- e Kaliumpyrochromat) in eine Lsg. von Salicylaldehyd Dichlorsalicylaldehyd stellt man durch mehrstündiges r Lsg. von Salicylaldehyd in Chlf. dar. *5-Chlor-2-* $C_7H_5O_2Cl = C_6H_3Cl(OH)COH$. Stark glänzende, , Smp. 99,5°. *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{11}ON_2Cl$, lange, Nadeln, Smp. 148° (Stoermer 150 bis 152°). *Semi-* $_8O_2N_3Cl$, weiße Nadeln, Smp. 286 bis 287°. *Oxim*, ge, weiße, seideglänzende Nadeln, Smp. 122° (Stoermer *des 5-Chlor-2-oxybenzonitrils*, $C_9H_6O_2NCl = C_6H_3Cl$ N, entsteht beim Kochen des Oxims mit Essigsäure- be, weiße, durchsichtige Nadeln, Smp. 79 bis 80°. Hier- eim Schütteln mit NaOH in alkoh. Lsg. das *5-Chlor-2-* $C_7H_4ONCl = C_6H_3(Cl)(OH)CN$, dünne, hellbraune . 165 bis 167°. Gibt beim kurzen Erhitzen mit H_2SO_4 *-oxybenzamid*, $C_7H_6O_2NCl = C_6H_3(Cl)(OH).CONH_2$, Blättchen, Smp. 226 bis 227° (Smith 222 bis 223°). *benzoësäure*, $C_7H_5O_3Cl = C_6H_3(Cl)(OH).COOH$, erhält Nitril beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 200°. Kleine, weiße 68°. Mehrstündiges Erhitzen des Nitrils mit H_2SO_4 auf führt zu p-Chlorphenol. *3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd*,

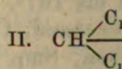
4003—4010, 4448. — [2]) Daselbst, S. 4022—4031.

$C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH).COH$, hell weingelbe
95°. *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$, weingelbe
Smp. 153°. *Semicarbazon*, $C_8H_7O_2N_3Cl_2$, Smp. 227°.
farblose, feine, seidenglänzende Nädelchen, Smp. 1
des 3, 5-Dichlor-2-oxybenzonitrils, $C_9H_5O_2NCl_2$, f
chen, Smp. 78°. Das *3, 5-Dichlor-2-oxybenzonitri*
kurze Nädelchen, Smp. 139°. Verseift man obi
H_2SO_4, so gelangt man zur *3, 5-Dichlor-2-oxyben*
kurze, weiße Nadeln, Smp. 219°. Erhitzt man
konz. HCl im Rohr auf 250°, so entsteht *3, 5-Dich*
Nädelchen, Smp. 43°.

Heinrich Biltz. Über den m-Chlor-p-o
Durch vorsichtig geleitete Chlorierung gelingt es, de
Monochlor-p-oxybenzaldehyd darzustellen, wenn
kaltgesättigte (1%ige) Lsg. von p-Oxybenzaldehy
kühlung mit Eis langsam nicht ganz die für 1 C
einleitet. *m-Chlor-p-oxybenzaldehyd*, $C_7H_5O_2Cl$,
(aus W.), Smp. 139°. *Semicarbazon*, $C_8H_8O_2N_3Cl$,
Nadeln, Smp. 210° unter Zers. *Oxim*, $C_7H_6O_2NCl$,
chen, Smp. 144 bis 145°. *m-Chlor-p-oxybenzonitr*
entsteht aus dem Oxim beim Kochen mit Essi
Natriumacetat. Fast farblose Blättchen, Smp. 89
oxybenzonitril, C_7H_4ONCl, rein weiße Nädelchen, S
oxybenzamid, $C_7H_6O_2NCl$, bildet sich beim vorsic
Nitrils mit H_2SO_4, Nädelchen, Smp. 176 bis 178
benzoësäure, $C_7H_5O_3Cl$, Büschel farbloser Kristalln
Der aus p-Oxybenzaldehyd bereitete *m, m-Dichlo*
$C_7H_4O_2Cl_2$, schm. bei 158 bis 159°. *Semicarbazon*,
236 bis 237°.

M. Betti und M. C. Mundici. Über den β
— Vff. haben, da in der Literatur über Derivate
Phenylhydrazin, sowie mit primären Aminen hinsic
Widersprüche existieren, frühere Versuche kontro
daß die Schwankungen in den Analysen durch die s
keit dieser Verbb. und der Unterschied in den Sr
klären ist, daß zu solchen Bestimmungen einerseits
Block, andererseits ein H_2SO_4-Bad benutzt worden
genannten Rkk. entstehen Verbb. vom allgemeinen
Mit Malonsäure bildet der Naphtaldehyd ein in
Cumarintypus (I). Läßt man auf den in A. ge
reagieren, so erhält man ein Oxoniumsalz der Xan



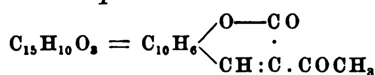


Der *β-Oxynaphtaldehyd*, $C_{10}H_6(OH)COH$, wurde s
als auch nach der Gattermannschen Rk.[4]) bereit

[1]) Ber. 37, 4031—4036. — [2]) Accad. dei Lincei
— [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 371 (1901). — [4]) Ber.
1898, S. 1904.

der Nadeln, Smp. 81 bis 82°. *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}ON_2$ CH:N.NHC$_6$H$_5$, lange, citronengelbe Nadeln (aus A.), estimmung muß so ausgeführt werden, daß die Substanz, CuO und $PbCrO_4$ gemischt, langsam verbrannt wird). *enanilin*, $C_{17}H_{13}ON = OH.C_{10}H_6.CH:NC_6H_5$, in alkoh. yd und Anilin gebildet, goldgelbe Kristallmasse, Smp. 98 *ynaphtyliden-p-nitranilin*, $C_{17}H_{12}O_3N_2$, große, rubinrote 222°. Erwärmt man obigen Aldehyd, Malonsäure und bis 16 Stdn. im Wasserbade, so erhält man *1,2-Naphto-äure*, $C_{14}H_8O_4$ (I), gelbliche Nadeln, Smp. 233°. Die g. fluoresciert gelbblau. Läßt man auf den in A. ge-HCl-Gas einwirken, so färbt sich die Fl. intensiv blau nen grünen Niederschlag einer chlorhaltigen Verb. ab, ersetzt wird. Die chlorhaltige Verb. ist ein *Chlorhydrat nthydrol*. Einw. von Methylalkohol in der Kälte führt *vom Dinaphtoxanthydrol*, $C_{22}H_{16}O_2 = CH_3O.CH(C_{10}H_6)_2O$, Smp. 178°. Mit Äthylalkohol entsteht der entsprechende *Dinaphtoxanthydrol*, $C_{23}H_{18}O_2$, farblose Nadeln, Smp. 149°. entsteht in geringer Menge eine bei 202° schm. Verb. genannten Äthyläthers schm. bei 241°. Einw. von Essig-uf den Äthyläther liefert das *Acetylderivat vom Dinaphto-* $H_{16}O_3 = (C_2H_3O)OCH.(C_{10}H_6)_2O$, gelbe Nadeln, Smp. 194°. n den Äthyläther des Dinaphtoxanthydrols aus Methyl-gelangt man zu dem entsprechenden Methyläther (Smp. Äthylalkohol auf das oben erwähnte Chlorhydrat in der erhält man glänzende, farblose, bei 203 bis 204° schm. *naphtoxanthen*, $C_{21}H_{14}O = CH_2(C_{10}H_6)_2O$, dessen *Pikrat* 8° schm. Blättchen bildet. *Tr.*

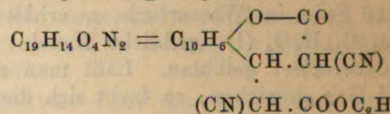
enagel und Fritz Schröter. Über Kondensationen phtaldehyd mit Acetessigester und Analogen [1]). — Der ldehyd gibt bei der Kondensation mit Acetessigester in idin das *Naphtacetocumarin*:



, Smp. 186°. *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, ziegelrote, lmasse, Smp. 209°. *Naphtobenzoylcumarin*, $C_{20}H_{12}O_3$, β-Oxynaphtaldehyd, Benzoylessigester und Piperidin. h gefärbte Nadeln, Smp. 208°. Aus Malonester und taldehyd in Ggw. einiger Tropfen Piperidin entsteht *arbonester*, $C_{16}H_{12}O_4$, weiße, zuweilen schwach bräunlich zte Nadeln, Smp. 115°. Gibt bei der Verseifung mit *marincarbonsäure*, Nadeln (aus Eisessig), Smp. 231°. aldehyd, Malonsäure und Anilin als Kondensationsmittel *tocumarincarbonsäure*, $C_{14}H_8O_4$, Nadeln (aus Eisessig), Naphtocumarincarbonsäure erhält man auch, wenn man aldehyd mit Anilin zu β-Oxy-α-naphtylidenanilin kon-sses dann mit Malonsäure in Rk. bringt. Das *β-Oxy-α-*

4484—4491.

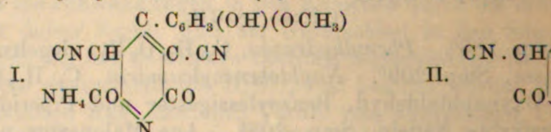
naphtylidenanilin erhielten Vff. in einer roten, bei labilen Form, die beim Liegen in die von Gattern lacher beschriebene gelbe, bei 99° schm. Modifikati Kondensieren von β-Oxy-α-naphtaldehyd mit Acetyl Piperidin entsteht das *β-Oxy-α-naphtylidenacety* $= C_{10}H_6(OH)CH:C(COCH_3)_2$, schwach gelblich br Smp. 135°. β-Oxy-α-naphtaldehyd liefert mit Cya von Piperidin *Cyanessigesternaphtocyancumarin*:



$C_{19}H_{14}O_4N_2 = C_{10}H_6$ ... (CN)CH.COOC₂H

gelbe Nädelchen, Smp. 283° unter Zers.

Galeazzo Piccinini. Kondensation des C einigen aromatischen Dioxyaldehyden [1]). — Vf. hat wie früher, Protokatechualdehyd, Vanillin und Ve Cyanessigester und NH_3 kondensiert und hierbei, alle Ausbeute, γ-substituierte Dicyanglutaconimide erh *Vanillin*, Cyanessigester und 23%iges NH_3 24 St zieht den in Ä. unl. Rückstand 2- bis 3 mal mit sd. man Kristalle des *NH_4-Salzes des γ-Methoxyphenyld* $C_{14}H_{12}O_4N_4 + 2^1/_2 H_2O$ (I), verliert im Vakuum übe entwickelt bei 115 bis 120° NH_3 und bräunt sich b Lsg. wird durch $FeCl_3$ erst grünlich gefärbt, dann en das Ag-Salz ist gelatinös, das Pb-Salz gelb und käsi NH_4-Salzes 1 : 860 bei 14° und 1 : 185 bei 65°. wird das NH_4-Salz durch Br rot, auf Zusatz von ko schließlich rot gefärbt. Neben dem NH_4-Salz entsteht *m-Methoxy-p-oxybenzalcyanacetamid*, $(CH_3O)(OH)$. $CONH_2$; gelbe Kristalle (aus 60%igem A.), Smp. 2 wickelt mit $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ leicht NH_3. Aus *P* Cyanessigester und NH_3 erhält man das NH_4-Salz *β,β'-dicyanglutaconimids* (II) in 2 Modifikationen.



α-Salz, $C_{13}H_{10}O_4N_4 + H_2O$, farblose, feine Nadel H_2O-freien Verb. 1 : 424 bei 24°; Pb-Salz gelb, gela die freie Base (weiße, glänzende Kristalle). α-NH_4-Sa lische Ag-Lsg. in der Kälte und färbt $FeCl_3$ grün. $+ H_2O$, lange, farblose Prismen, Löslichkeit 1 : 58 beim Kochen der wäss. Lsg. in das α-Salz über. *Ba-* mit $4 H_2O$. Neben den NH_4-Salzen bildet sich bei o *Dioxybenzalcyanacetamid*, $C_6H_3(OH)_2.CH:C(CN)CON$

[1]) Atti della R. Accad. delle scienze di Torino 39 Centr. 75, II, 902—903.

Jahresbericht

er die Fortschritte der

CHEMIE

rwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

virkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1904

Achtes Heft

(Ausgegeben Juli 1906)

Braunschweig

k und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1906

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter diese

A. bezeichnet Dr. *F. Auerbach* in Berlin.

Ba. „ Dr. *H. Barschall* in Berlin.

Fa. „ Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.

Fro. „ Professor Dr. *E. Fromm* in Freiburg im

Fu. „ Dr. *W. Fulda* in Griesheim am Main.

Lw. „ Dr. *J. Lewin* in St. Petersburg.

Oett. „ Dr. *K. Oettinger* in Wien.

Schm. „ Privatdozent Dr. *O. Schmidt* in Bonn.

Stlm. „ Dr. *G. Stalmann* in Düsseldorf.

Sd. „ Professor Dr. *W. Suida* in Wien.

Tr. „ Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig

Wt. „ Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

nach vorheriger Bräunung unter Zers. schm., ammoniaka-
. red., $FeCl_3$ grün färben, mit Bleiacetat ein gelatinöses
n. Alkalien färben das Amid rot, $Ca(OH)_2$ entwickelt in
$(OH)_2$ beim Kochen NH_3. Dasselbe Amid bildet sich auch
chualdehyd, Cyanacetamid und NH_3. *Veratrumaldehyd*,
und NH_3 liefern das *NH_4-Salz des γ-Dimethoxyphenyl-*
taconimids, $C_{15}H_{14}O_4N_4 + 2^1/_2H_2O$, glänzende, weiße
72%igem A.). Neben dem NH_4-Salz erhält man durch
es Reaktionsprod. mit Ä. den *3,4-Dimethoxyphenyl-α-*
ester, $(CH_3O)_2C_6H_3CH:C(CN)CO_2C_2H_5$, lange, weiße
auer Fluorescenz (aus A.), Smp. 156°. Nachheriges Extra-
duktionsprod. mit Aceton gibt das *3,4-Dimethoxybenzyl-*
$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH(CN)CONH_2$, dünne, weiße Nadeln
p. 173°. Geht beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ im Wasser-
e bei etwa 80° schm. entsprechende, substituierte Malon-
Tr.

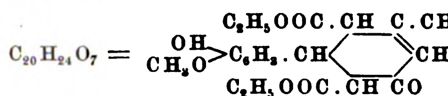
er-Delapierre in Courbevoie, Seine, Frankr. Verfahren
g von Vanillin und analogen, eine freie Phenolgruppe ent-
matischen Aldehyden. [D. R.-P. Nr. 150981] [1]). — Eine
openylseitenkette enthaltende Phenole oder Substitutions-
en werden in Ggw. von Terpenen, Sesquiterpenen oder
it O behandelt. Man erhält so z. B. aus Eugenol oder
glatter Weise *Vanillin*. *Oett.*

l O. von Lippmann. Über das Vorkommen von Vanillin [2]).
darauf aufmerksam, daß es ihm gelungen ist, in der holz-
n Masse, die auf der Oberfläche einer aus rohen Brettern
gten Abschlußwand des Kissinger Gradierwerkes sich
lin nachzuweisen. Neuerdings hat Seidel es auch aus
achter Sulfitlauge isoliert, während es Bräutigam im
r Linde erkannte. Nach Grafe soll Vanillin in kleiner
lz präformiert sein. *Tr.*

venagel und Friedrich Albert. Kondensation von
Acetessigester und Analogen [3]). — Die nachstehend be-
ondensationen wurden mit Piperidin, sowie auch mit Di-
geführt. Das erstere Reagens erwies sich als vorteilhafter.
etessigester, $C_{14}H_{16}O_5$ (Smp. 120 bis 121°), erhält man,
f ein Gemisch gleicher Moll. Vanillin und Acetessigester
din einwirken läßt. Erhitzt man diesen Ester in A. mit
auf 80°, so resultiert *5-Keto-3-methyl-4-vanillyliden-*
oxazol (3-Methyl-4-vanillylidenisoxazolon), $C_{12}H_{11}O_4N$
$H).C_6H_3CH:(C_3O_2N.CH_3)$, Kristalle (aus Eisessig), Smp.
Mol. Vanillin, 2 Moll. Acetessigester und Piperidin erhält
idenbisacetessigester, $C_{20}H_{26}O_8$, Kristalle (aus verd. A.),
164°. Verreibt man den Vanillylidenbisacetessigester mit
sättigt unter Eiskühlung mit HCl und verdunstet dann
siccator A. und HCl, so gelangt man zum *1-Keto-5-methyl-*

bl. 25, 862. — [2]) Ber. 37, 4521—4522. — [3]) Daselbst,

3-(m-methoxy-p-oxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydrobenzol-2,
diäthylester,



Weiße Nadeln, Smp. 140 bis 147°. *Monoxim des Va*
essigesters, $C_{20}H_{27}O_8N$, dünne, haarförmige Kristalle, Sm
Vanillylidenbisacetessigsäure, $C_{16}H_{18}O_8$, entsteht aus
Verseifen mit 1%iger NaOH, Kristalle (aus stark ver
bis 128° unter CO_2-Entw. Vanillin und Acetylaceton k
in Ggw. von Diäthylamin zu *Vanillylidenacetylaceton,* C
schwefelgelbe Nadeln (aus 80%igem A.), Smp. 135°.
acetylaceton, $C_{18}H_{22}O_6$, unter Anwendung von 2 Moll. F
bildet weiße, haarförmige Kristalle, Smp. 170 bis 171°
lidenbisacetylaceton mit $NH_2OH.HCl$ und verd. A. ve
halbe Stunde auf 90° erwärmt, so gelangt man zum *C*
5-methyl-3-(m-methoxy-p-oxyphenyl)-2,4-diacetyl-1,2
benzols, $C_{18}H_{21}O_5N$, Smp. 223 bis 224°. Aus Vanillin
Diäthylamin entsteht *Vanillylidenmalonsäurediäthylester*
110°. Mit 20%iger NaOH verseift, liefert der Ester
malonsäure, $C_{11}H_{10}O_6$, Smp. 212°.

Fr. Göller. Heliotropinhaltige Vanille[1]). — Vf. t
Tahiti Früchte in den Handel kommen, welche ebenso
aussehen und nur durch den ausgesprochen heliotroparti
Gehalt an *Heliotropin* erkennen ließen. Da neuerdings w
Vorkommen heliotropinhaltiger Vanille hingewiesen wor
Geschmacks- und Geruchsprobe des D. A. B. künftig zu

Efisio Mameli. Einwirkung von Magnesium
Piperonal[2]). — Bei dieser Rk. entsteht neben einer bei
deren Konstitution noch erforscht werden soll, Methy
und ein ungesättiger Kohlenwasserstoff, das Piperon
Synthese erfolgt nach Grignard in äth. Lsg. mit Ei
24 Stdn. gibt man Essigsäure zu und trennt die wä
Schicht. Wird die äth. Schicht mit $NaHCO_3$ zur Entfe
säure und dann mit $NaHSO_3$ geschüttelt, so erhält
der bei 111° schm. Verb. Die äth. Lsg. wurde weiter
$NaHCO_3$ behandelt, getrocknet, vom Ä. befreit und
vermindertem Druck der Abdunstungsrückstand des
wurden erhalten: 1. Fraktion vom $Sdp._{22}$ 108 bis 10
Kohlenwasserstoff); 2. Fraktion vom $Sdp._{22}$ 139 bi
piperonylalkohol); 3. Fraktion vom $Sdp._{22}$ 180 bis 190
4. öliger Anteil, der nicht übergeht und ein polymeres
darstellt. *Methylpiperonylalkohol (3,4-Methylen-3,4-diox*
1'-ol), $C_9H_{10}O_3 = CH_2O_2.C_6H_3.CH(OH)CH_3$. Geht
in den ungesättigten Kohlenwasserstoff unter Wasserab
dation mit $KMnO_4$, längeres Stehen an der Luft, sowie
den A. in Acetopiperon über. *Acetopiperon,* $C_9H_8O_3$
$.COCH_3$, schöne, weiße Kristalle (aus A. oder Bzl.), Sm

[1]) Pharm. Centr.-H. 45, 192. — [2]) Gazz. chim. ital. 3

n das bei 113° schm. *Hydrazon*. *Piperonyläthylen (3,4-lioxyphenyl-1-äthan)*, $C_9H_8O_2 = CH_2O_2.C_6H_3.CH:CH_2$, , das Br sowie HBr absorbiert, red. $KMnO_4$ und liefert (Smp. 228°). *Piperonylmonobromäthan*, $C_9H_9O_2Br$, aus en und HBr in äth. Lsg. bereitet. Weiße Prismen, Smp. *yldibromäthan*, $C_9H_8O_2Br_2 = CH_2O_2.C_6H_3.CHBr.CH_2Br$, oidale Kristalle, Smp. 160°. *Polymeres Piperonyläthylen*, rch wiederholte Fällung gereinigt, bildet es ein weißes, r, das weder mit Brom noch $KMnO_4$ reagiert und bei *erb.* $C_{18}H_{18}O_5$ (weiße Prismen, Smp. 111°), bildet sich beim oben erwähnten äth. Lsg. mit $NaHSO_3$. *Tr.*

Iameli. Über den Methylpiperonyläther[1]). — Bei Einw. auf eine äth. Lsg. des Methylpiperonylalkohols entsteht n Béhal erhaltene Verb., die nach ihren Eigenschaften eronyläther, $[CH_2.O_2.C_6H_3(CH_3)CH]O$, ist, Smp. 111°, rismen; weiß und glänzend; ll. in A., Bzl., Chlf.; l. in in Eisessig, sehr wl. in W.; gibt mit H_2SO_4 eine rote sich violette Flocken abscheiden. Mit heißer H_2SO_4 zers. h amorphen Körper. Kalte konz. HNO_3 nitriert ihn sehr rden zwei Nitroprodd. isoliert, die bei 100° bzw. 192° Erwärmen geht der Ä. in Piperonyläthylen über, das vom beschrieben worden ist. Bei Ggw. von $FeCl_3$, $SnCl_2$ und dieser Kohlenwasserstoff schon bei gewöhnlicher Tempe- Methylpiperonylalkohol gebildet. Andere Schwermetall-rst bei 100° ein, während Alkali- und Erdalkalisalze die des A. zum oben genannten Ä. verursachen. *Fu.*

Mameli. Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf ue Synthese des Isosafrols[3]). — Läßt man mol. Mengen *Piperonal* in äth. Lsg. in der Kälte aufeinander einwirken Prod. mit W., so treten folgende Rkk. ein: $CH_2.O_2.C_6H_3$ $CH_2.MgJ = CH_2.O_2.C_6H_3.CH(OMgJ).CH_2.CH_3$; $2CH_2$ $H(OMgJ).CH_2.CH_3 + 2H_2O = MgJ_2 + Mg(OH)_2$ $C_6H_3.CHOH.CH_2.CH_3$. Der so erhaltene *Äthylpiperonyl-ethylen-3,4-dioxyphenyl-1-propan-1¹-ol)* ist eine ölige Fl. n, an Isosafrol erinnernden Geruch, Sdp.$_{20}$ 172 bis 175°, — 10° noch nicht fest werdend, unl. in W., l. in A., h H_2SO_4 wird er in eine lebhaft rot gefärbte, teigige delt. *Acetylderivat*, $CH_2.O_2.C_6H_3.CH(OCOCH_3).CH_2$ angenehm riechendes Öl, Sdp.$_{12}$ 182 bis 185°. Leitet man in die äth. Lsg. des Äthylpiperonylalkohols, so entsteht *osafrol (3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1¹-chlor-1-propan)*, $CHCl.CH_2.CH_3$, welches für sich nicht beständig ist, in HCl und Isosafrol zerfällt. Dagegen ist die Pyridin-erbar und liefert ein *Pt-Salz*, $C_{30}H_{32}O_4N_2Cl_6Pt$, rötlich-sich bräunend, Smp. 180 bis 185° (Zers.), sowie ein *Au-*

---

him. ital. **34**, II, 170—177; Accad. dei Lincei Rend. **13**, I, Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. -324.

Salz, $C_{15}H_{16}O_2NCl_4Au$, orangerot, Schwärzung bei 13 145° (Zers.). Beide Salze sind mikrokristallinisch, wl. *(3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1¹-propen)*, $H_{10}H_{10}$C Kochen des Äthylpiperonylalkohols: $CH_2.O_2.C_6H_3$.C $= H_2O + CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CH_3$, Sdp. 246 bis sll. in Ä. und Bzl. Außer dem schon bekannten Di- u wurde durch Einw. von Br-W. ein neues *Br-Derivat* in vom Smp. 208° erhalten, das später beschrieben werd Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (unterhalb 50°) piperonylalkohol *Propiopiperon* (*3,4-Methylen-3,4-diox 1¹-on)*, $CH_2.O_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$, farblose Nadeln, *azon*, rote Nadeln, Smp. 97°, an der Luft verharzend.

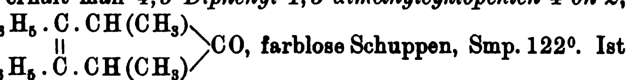
M. Scholtz und F. Kipke. Über Kondensation acroleïns und des Piperonals[1]). — Mit den 3 Toluid Piperonylacroleïn in alkoh. Lsg. schon in der Kälte. entsteht die *Verb.* $C_{17}H_{15}O_2N = CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.$ lange Nadeln, Smp. 94 bis 95°, m-Toluidin gibt die stark lichtbrechende Blättchen, Smp. 95°, während p-T $C_{17}H_{15}O_2N$, Blättchen, Smp. 138°, liefert. *Piper* $C_{15}H_{14}O_4 = CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:C(COCH_3)$ Piperonylacroleïn und Acetylaceton in Ggw. von 1 bis ridin in absolut alkoh. Lsg. Grüngelbe Nadeln, Sm *hydrazon*, $C_{21}H_{20}O_3N_2$, gelbe Nadeln, Smp. 160 bis 16 p-tolylketon erhält man mit Piperonylacroleïn in Ggw. die *Verb.* $C_{19}H_{16}O_3 = CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.C$ Nadeln, Smp. 122°. Mit p-Aminoacetophenon gibt Pi alkoh. Lsg. die *Verb.* $C_{18}H_{15}O_3N = CH_2O_2 : C_6H_3$.C $.C_6H_4COCH_3$, goldgelbe Nadeln, Smp. 158°; führt Ggw. von alkoh. KOH aus, so entsteht die *Verb.* C_{28}H $:C_6H_3.CH:CH.CH:N.C_6H_3CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_3$ (aus Pyridin), Smp. 195 bis 196° unter Zers. Das S *Piperonylacroleïn*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, farblose Blättchen (au 226°, gibt beim Erhitzen auf 227 bis 230° ein *Piper carbonamid*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, dessen *Uransalz*, $C_{11}H_{11}O_3$ braunen kristallinischen Niederschlag bildet, der sich zers. Aus dem Oxim des Piperonylenacetons entste auf hohe Temperatur eine Pyridinbase nur in gerin Hg-Salz schm. bei 186°. Piperonal gibt mit Methy alkalisch alkoh. Lsg. die *Verb.* $C_{20}H_{14}O_3$, gelbgrüne, Smp. 141°, mit Naphtylamin die *Verb.* $C_{18}H_{13}O_2N +$ blättchen, Smp. 115°, mit o-Phenylendiamin die *Aldehydi* $+ C_2H_6O$, hellgelbe Körnchen, Smp. 115 bis 116°, d bei 277° schm. Aus Piperonal und Acetessigester er von Piperidin die *Verb.* $C_{14}H_{14}O_5 = CH_2O_2:C_6H_3.CH:C($ Kristalle, Smp. 83°. Das *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{20}O_4$ Blättchen, Smp. 135°.

---

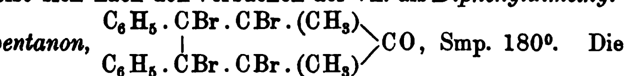
[1]) Ber. 37, 1699—1704.

Ketone.

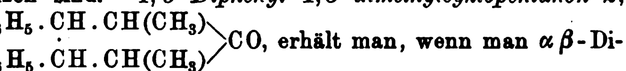
Robert Japp und William Maitland. Reduktions- *α β*-Dimethylanhydracetonbenzils und Kondensations- Benzaldehyd mit Ketonen[1]). — Kocht man *α β-Dimethyl- nzil* über freier Flamme mit überschüssiger rauchender erhält man *4,5-Diphenyl-1,3-dimethylcyklopenten-4-on-2*,



$_{5}H_{5}$.C.CH(CH$_3$) / $_{5}H_{5}$.C.CH(CH$_3$) >CO, farblose Schuppen, Smp. 122°. Ist n der Vff. mit dem von Vorländer und Wilcke be- *benzylidendiäthylketon* identisch. Damit ändert sich auch nannten Autoren für das dem Keton entsprechende Oxim stitutionsformel. Das von Vorländer und Wilcke irkungsprod. von Brom auf ihr sog. Dibenzylidendiäthyl- sie ein Additionsprod. von 4 Atomen Br an das Keton eist sich nach den Versuchen der Vff. als *Diphenyldimethyl- entanon*,



C_6H_5.CBr.CBr.(CH$_3$) / C_6H_5.CBr.CBr.(CH$_3$) >CO, Smp. 180°. Die m auf *Diphenylcyklopentanon*, das erste Reduktionsprod. tonbenzil, führt analog wie bei seinem Dimethylhomo- *henyltetrabromcyklopentanon*, $C_{17}H_{12}OBr_4$, dünne, farblose 120° rot werden und sintern, bei etwa 130° aber erst zen sind. *4,5-Diphenyl-1,3-dimethylcyklopentanon-2*,

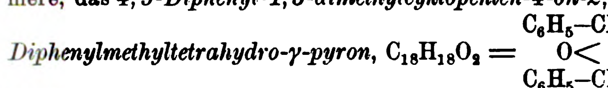


$_{5}H_{5}$.CH.CH(CH$_3$) / $_{5}H_{5}$.CH.CH(CH$_3$) >CO, erhält man, wenn man *α β*-Di- cetonbenzil mit HJ (1,7) und rotem P erhitzt. Sechs- rmige Kristalle (aus Essigäther und P.Ä.), Smp. 122°, ed. man das Diphenyldimethylcyklopentanon (Smp. 122°) , so gelangt man zu dem bei 122° schm. Diphenyldi- tanon. Läßt man auf *Diphenyldimethyltetrahydro-γ-pyron* er Hitzè einwirken, so gelangt man schließlich nach der Reaktionsprod. zu tafelförmigen Kristallen, Smp. 110 bis 5, die ein Gemisch von Diphenyldimethylcyklopentenon imethylcyklopentanon darstellen. Längere Einw. von HJ em bei 122° schm. *Diphenyldimethylcyklopentanon*, dessen N (dünne Nadeln oder kleine Blättchen), bei 158 bis 159° insichtlich seines Smp. Unregelmäßigkeiten zeigt. *Di- libromcyklopentanon*, $C_{19}H_{18}OBr_2$, entsteht bei Einw. von Chlf.-Lsg. des Diphenyldimethylcyklopentanons. Radial leln oder Prismen (aus Bzl. + CH_3OH), Smp. 179°. dehyd mit Diäthylketon kondensierten, um Diphenyldi- ro-*γ*-pyron zu erhalten, benutzten sie eine stärkere KOH, nder vorschreibt, und erhielten infolgedessen neben dem *,5-Diphenyl-1,3-dimethylcyklopenten-5-on-2*, $C_{19}H_{18}O$ –C(CH$_3$) / H(CH$_3$) >CO, Kristalle, Smp. 128°. Diese Substanz ist

---

[1]) oc. J. **85**, 1473—1489; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1463 ff.

viel weniger ll. in A. als das γ-Pyronderivat und läßt
tionierte Kristallisation von diesem trennen. Die bei
zers. sich bei der Dest. bei 12 mm. Durch Einw.
(75 g in 300 g A.) gelang es Vff., das Pyronderivat
schm. Verb. überzuführen. Als die beiden isomeren D
cyklopentenone (Smp. 122 und 128°) in alkoh. Lsg. in G
mit $KMnO_4$ behandelt wurden, war verschieden lan
Braunfärbung der Fll. nötig. *Oxim vom 4,5-Diphen*
cyklopenten-5-on-2, $C_{19}H_{19}ON$, flache Nadeln, die bei
und bei 121,5° schm. Einw. von Brom auf das 4,5-
methylcyklopenten-5-on-2 führt zu dem *Dibromid*, $C_{19}H$
oder Nadeln, Smp. 185° unter Zers. Erhitzt man D
cyklopentenon (Smp. 128°) mit HJ und P, so erhält
methylcyklopentanon (Smp. 122°). Durch alkoh. HCl
128° schm. Diphenyldimethylcyklopentenon in sein bei
mere, das *4,5-Diphenyl-1,3-dimethylcyklopenten-4-on-2*,



Diphenylmethyltetrahydro-γ-pyron, $C_{18}H_{18}O_2 =$ O< C_6H_5–C / C_6H_5–C

hat Levinstein aus Benzaldehyd und Methyläthylke
NaOH bereitet (Smp. 74°), während Harries und M
68,5° schm. Verb., $C_{18}H_{18}O_2$, erhielten, als sie Benzald
zylidenmethyläthylketon kondensierten. Vff. haben nur
reitet, um durch HCl, HJ oder KOH sie in eine Verb.
zuwandeln. Bei Darst. dieser Verb. erhielten sie ein G
Verbb., $C_{18}H_{18}O_2$ (Smp. 82 bis 83° bzw. 102 bis 10
diese Verbb. stereoisomere *Diphenylmethyltetrahydro-γ-*
wurden deshalb nicht weiter untersucht.

O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und der
67. Abhandlung. Über einen neuen Fall von optischer
Kenntnis des 1,3-Methylcyklohexanons[1]). — Das
Pulegon gewonnene *1,3-Methylhexanon* ist rechtsdrehend
R-l-Methylhexanonoxim (über die Bedeutung der vorg
siehe die früheren Arbeiten des Vfs.) ist linksdrehend, [
Führt man das Oxim in die Benzoylverb. über, so erha
fikationen dieser Verb. (α und β), die sich durch ihre v
lichkeit, ihren Smp., ihre Kristallform und besonders dur
vermögen unterscheiden, obwohl die Verb. nur ein
C-Atom besitzt. Das *R-d-α-Benzoylcyklomethylhexan*
Smp. 96 bis 97° kristallisiert aus verd. Methylalkohol i
klin-hemimorphen pyrelektrischen Kristallen. $[\alpha]_D =$
leichter l., in geringerer Menge entstehende linksdreh
zoylcyklomethylhexanonoxim fällt aus Lsgg. in rhombisch
$[\alpha]_D = -86{,}08°$; Smp. 82 bis 83°. Beim Kochen
geben beide Benzoylverbb. dasselbe linksdrehende Ox
der regenerierten Oxime bilden sich beim erneuten Ben
die beiden isomeren Benzoylverbb. Vf. erklärt die Exi
Modifikationen damit, daß er sie auf Stereoisomerie des

[1]) Ann. Chem. **332**, 337—351.

ickführt und die eine für die Syn-, die andere für die Anti-
ne der Werner-Hantzschschen Theorie) hält. Es wäre
weis erbracht, daß Syn- und Antiform einer Verb. auch
Verhalten eines Mol. in völlig verschiedener Weise zu
ermag. Auch aus dem inaktiven 1,3-Methylhexanonoxim
urch Benzoylierung 2 isomere Verbb. erhalten. In ganz
r Menge entsteht das *i-α-Benzoylcyklomethylhexanonoxim*
n Kristallen, Smp. 105 bis 106°. Das *i-β-Benzoylmethyl-*
ist leichter l. als die α-Verb., Smp. etwa 70°. Ähnliche
aus dem Oxim des 1,3-Methylpentanons und Menthons
gelang nicht. Neue Verbb. sind:

nzoylcyklomethylhexanoxim	Smp.	96 bis 97°
nzoylcyklomethylhexanoxim	„	81 „ 83°
oylcyklomethylhexanonoxim	„	105 „ 106°
oylcyklomethylhexanonoxim	„	etwa 70°

Fu.

kownikoff. Die Oxydation des β-Methylcyklohexanons[1]).
luß an frühere Versuche teilt Vf. mit, daß in der bei der
ses Ketons mit HNO_3 (1,4) erhaltenen rohen Säure β-Me-
re enthalten ist, die in Form ihres Äthylesters isoliert
so in guter Ausbeute gewonnene *β-Methyladipinsäure*
em Destillieren ($Sdp._{10}$ 200 bis 210°) bei 55 bis 62°. Über
gewinnt man den *Äthylester*, Sdp. 257°, $D._0^0$ 1,0070,
Als Vf. die beiden isomeren Säuren (α- und β-Methyl-
mittels der Anilide nach Angaben von Bouveault und
en wollte, ergab sich, daß eine solche Trennung große
en bietet, und daß die von den genannten Autoren ge-
eilungen über die Löslichkeit der beiden Anilide in A.
nd sind. Es schied sich das Dianilid der β-Säure zuerst
das Derivat der α-Säure in reinem Zustande erst in den
ionen enthalten ist. Genannte Forscher halten das β-Iso-
leichter l. Verb. Wenn sich auch die geplante Trennung
en ließ, so ergaben die Versuche des Vfs. doch, daß neben
annten β-Säure auch die *α-Säure* in reichlicher Menge
xydationsprodd. des Ketons mit HNO_3 vorhanden ist.
n die Rohsäure bei 30 mm, so wird eine Fraktion bis 150°
anfangs sirupartig, später kristallinisch (Smp. 112 bis
s war inaktive *Pyroweinsäure*. Neben dieser Pyrowein-
in derselben Menge eine andere, sll. Säure im Destillat

Tr.

ach. Zur Kenntnis der Isoxime[2]). — Die *Oxime* des *Di-*
ns (Methyl-1-dimethyl-3-cyklohexanon-5), Smp. 84 bis 85°,
yl-1-dimethyl-3-cyklohexanons-6 (Smp. 108 bis 109°) geben
gerung je 2 isomere Isoxime, die sich durch Smp. und
oneinander unterscheiden. Die beiden aus Dihydroiso-
Einw. von H_2SO_4 entstehenden isomeren Oxime *α-Isoxim*
112°) und *β-Isoxim* (Smp. 82 bis 84°) lassen sich durch

Chem. 336, 299—306. — [2]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen
7; Ref. Chem. Centr. 75, II, 653—654; vgl. auch JB. f. 1903,

Kristallisation aus W. mit etwas Methylalkohol zerlege lagerung des Oxims von *Methyl-1-dimethyl-3-cyklohexa* bis 109°) mittels konz. H_2SO_4 entsteht außer dem f schriebenen, bei 115 bis 116° schm. Isoxim noch ei Smp. 106 bis 108°, das leichter l. ist als das erstere. sind sich sehr ähnlich, aber nicht identisch, wie Schm mungen von gemischten Isoximen beweisen. Die Isoxin cyklische Siebenringe.

Paul Rabe. Synthesen bicyklischer Systeme mit III. Mitteilung. Über die Anlagerung von Acetessige cyklohexenon [1]). — Das Methylcyklohexenon gibt m das Methylbicyklononanolon. Wird dieser Ketonalkoho entsteht der 2 wertige A., das Methylbicyklononandiol, lich mit HJ in Methylbicyklononan übergeht. Das als A benutzte *3-Methyl-Δ²-cyklohexen-1-on*, $C_7H_{10}O$ (I), gew Erhitzen von Methylcyklohexanolondicarbonsäureester H_2SO_4.



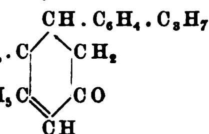
Der aus diesem Keton mittels Acetessigester in Ggw. v der Hitze gewonnene Ketonalkohol, das *1-Methylbicykl 5-ol-7-on*, $C_{10}H_{16}O_2$ (II), bildet ein dickliches Öl, Sdp. Mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus das *Acetat d nonanolons*, $C_{12}H_{18}O_3$, farbloses Öl, Sdp.₁₆ 172 bis 176 *bicyklo-(1,3,3)-nonan-5,7-diol*, $C_{10}H_{18}O_2$, erhält man Blättchen (aus Ä.), Smp. 124 bis 125°. *Diacetat vo nonandiol*, $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(OCOCH_3)_2$, dickes, bräu Erhitzen mit P und HJ im Rohr gibt das Glycol den K das *1-Methylbicyklo-(1,3,3)-nonan*, $C_{10}H_{18}$, farblose terpenartig riechende Fl., $Sdp._{751}$ = 176 bis 178°.

James B. Garner. Einige Δ_2-Keto-R-hexend hat früher gefunden, daß unter der Einw. von kaltem Benzoin sich unter Bildung eines 1,5-Diketons an lagert, und daß das Diketon unter Wasserverlust und ein 3,4,5-Triphenyl-4-oxy-Δ_2-keto-R-hexen verwa weiteren Verlaufe untersucht Vf. die Rk. zwischen den Cuminoin, Furoin, Anisoin und Piperonoin und den u tonen Benzalaceton, Cuminalaceton, p-Methoxybenzalace nylenaceton. In allen diesen Rkk. werden Δ_2-Keto-R- nur Furoin macht eine Ausnahme. Die Rkk. verlaufen gute Ausbeuten. Es wurde gezeigt, daß anstatt ein Ketons eine Mischung des entsprechenden Aldehyds mit werden kann, ohne daß das Ergebnis beeinträchtigt w tion von Benzoin an Cuminalaceton. *3,4-Diphenyl-5- keto-R-hexen* (I). Krusten weißer Nadeln vom Smp. 2

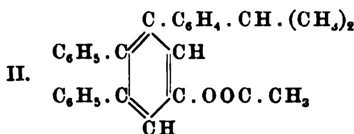
---

[1]) Ber. 37, 1671—1674; bezüglich der früheren Mittei 1903, S. 1433. — [2]) Amer. Chem. J. 31, 143—153.

us $NH_2OH.HCl$ und Na_2CO_3 erhalten, besteht aus
en, welche bei 221 bis 223° schm. — *3,4-Diphenyl-5-*
at (II) wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder
rhalten. Smp. 98°. Dieses bildet beim Kochen mit alkoh.
enyl-5-cumylphenol. Smp. 155°. — II. Addition von
isylidenaceton. *3,4-Diphenyl-5-anisyl-4-oxy-Δ_2-keto-*
233,5°.



II.



, Smp. 196°. *3,4-Diphenyl-5-anisylphenolacetat* (Smp.
nd *3,4-Diphenyl-5-anisylphenol* (Smp. 159 bis 160°). —
on Benzoin an Piperonylenaceton. *3,4-Diphenyl-5-*
Δ_2-keto-R-hexen, Smp. 240°. — *Oxim* desselben, Smp.
— IV. Addition von Cuminoin an Benzalaceton. *3,4-Di-*
-4-oxy-Δ_2-keto-R-hexen, Smp. 214°. — *Oxim* desselben,
3,4-Dicumyl-5-phenylphenolacetat, Smp. 122°. — *3,4-Di-*
phenol, Smp. 137°. — V. Addition von Anisoin an Ben-
Dianisyl-5-phenyl-4-oxy-Δ_2-keto-R-hexen, Smp. 207°. *Bu.*

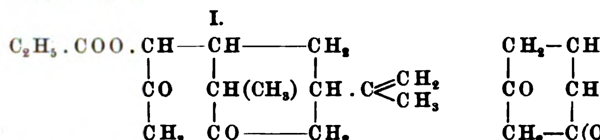
a a r. Über die Umwandlung von Carvon und Eucarvon
nd über die Schnelligkeit dieser Umwandlung [1]. — Be-
sich die beiden isomeren Ketone durch Einw. verschie-
en in Carvacrol umwandeln. Da von diesen 3 Substanzen
ein optisch aktiv ist, so versuchte Vf., bei der Umwand-
ns in Carvacrol die Umwandlungsgeschwindigkeit durch
ung des Rotationsvermögens nachzuweisen. Da jedoch
efärbten Nebenprod. eine polarimetrische Ablesung un-
o hat Vf. diese Umwandlungsgeschwindigkeit durch Be-
D. festgestellt. Für Carvon vollzieht sich die Umwand-
von Eisessig + P_2O_5 bei 117°, während Carvon und
bloßen Erhitzen auf 205° umgewandelt werden. Die
nd monomol. und die Umwandlungen der beiden Sub-
vacrol intramol. Diejenige des Carvons vollzieht sich
schneller, als die des Eucarvons und 2 mal schneller, als
g des Carvons mit Eisessig + P_2O_5 bei 117°. *Tr.*

b e und K a r l W e i l i n g e r. Synthesen bicyklischer
rückenbildung. II. Mitteilung. Über die Anlagerung
ter an Carvon [2]. — Das Isopropenylmethylbicyklonon-
früher [3]) von den Vff. durch Anlagerung von Acetessig-
mittels C_2H_5ONa und nachfolgender Abspaltung von
ten wurde, entsteht auch aus dem Chlortetrahydrocarvo-
r, dem Kondensationsprod. von Carvon, Acetessigester
se chlorhaltige Substanz geht unter HCl-Abspaltung in
lacetessigester über, und dieses 1,5-Diketon erfährt eine
ion und liefert unter $COOC_2H_5$-Abspaltung die oben

---

v. chim. Pays-Bas **23**, 394—400. — [2]) Ber. **37**, 1667—1671.
. 1903, S. 1434.

genannte Verb. *Dihydrocarvonylacetessigester* (*Δ_8-Ter*
essigester), $C_{16}H_{24}O_4$ (I).



Bei der Einw. von Zinkstaub, Eisessig und rauchende
tetrahydrocarvonylacetessigester wird teilweise HCl
weise Cl gegen den Essigsäurerest ausgetauscht. Man e
von Dihydrocarvonylacetessigester und dem *Acetat*
2-on-6-yl-acetessigesters, $C_{18}H_{26}O_6$, sechsseitige, pri
Smp. 133°. Der Dihydrocarvonylacetessigester bildet
schwach gelbstichiges Öl. Um diesen Ester in *Isoprop*
nonanolon, $C_{13}H_{20}O_2$ (II), Öl, Sdp.$_{15}$ 175 bis 185°, übe
man ihn mit einer Lsg. von C_2H_5ONa. Weitere Red
absolutem A. führt zu dem entsprechenden Glycol (Sı
Das Glycol geht schließlich bei Einw. von P und H
9-methylbicyklo-(1,3,3)-nonan, $C_{13}H_{24}$, über. Leicht
lose Fl., Sd.$_{28}$ 132°, Sdp.$_{755}$ 232 bis 233°, D.$^{20}_{4}$ 0,8643

Archie Cecil Osborne Hann und Arthur La
tionsverbindungen von ungesättigten cyklischen Ketone
stoff [1]). — Vff. haben ihre früher schon angewandte
lagerung von CNH an die Äthylenbindung bei $\alpha\beta$-unge
Nitrilen usw. systematisch untersucht, besonders mit
offene Kette und cyklische Ketone und Aldehyde. In
vereinigt sich *Carvon* mit HCN in der Kälte, indem
ein *Nitril*, $C_{10}H_{15}OCN$ (Smp. 93,5 bis 94,5°), entst
Hydrolyse zwei isomere ungesättigte *Säuren*, $C_{10}H_{1}$
137° bzw. 96 bis 97°), liefert. Aus dem Nitril erhäl
hydrin, $CN.C_{10}H_{15}(OH)CN$ (Smp. 106 bis 108°), da
lyse die *Säuren*, $C_{12}H_{17}O_3N$ und $C_{12}H_{16}O_4$, gibt, d
Gemische von Isomeren auftreten. Aus *Pulegon* erh
tionsprod. das *Nitril*, $C_{17}H_{17}O.CN$ (Smp. 160,5°).
von Derivaten soll später berichtet werden.

E. Knoevenagel und Siegbert Mottek.
sierende Wirkung organischer Basen [2]). — Läßt
methylester und Cyanessigsäureäthylester in Ggw. von
Woche lang bei Zimmertemperatur stehen und erwär
Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man ein Öl, das b
vermindertem Druck neben einem Vorlauf (80 Proz.)
bis 210°, liefert. Bei der Verseifung dieser *Verb.* C
$(COOCH_3).CH(CN).COOC_2H_5$ entsteht *Tricarball*
Smp. 162 bis 163°. Auch Äthylamin läßt sich zu obi
benutzen. Aus Fumarester und Malonester in Ggw.
entsteht das *Zusammenlagerungsprod.*, $COOCH_3.CH$
$CH(COOC_2H_5)_2$, Öl, Sdp.$_{18}$ 198 bis 210°. Bei der

[1]) Chem. News 89, 152. — [2]) Ber. 37, 4464—4476.

llylsäure. *Dihydrocarvonylcyanessigester*, $C_{15}H_{21}O_3N$ CH(CN)$COOC_2H_5$, aus Carvon und Cyanessigester in thylamin erhalten. Durch Verwendung von Piperidin Ausbeute erhöhen. Der Ester bildet ein hellgelbes, dickn bitterem Geschmack, Sdp. 150 bis 151°. *Oxim des ylcyanessigesters*, $C_{15}H_{22}O_3N_2$, Smp. 119 bis 121°. *Dissigsäure*, $C_{12}H_{18}O_3 = (C_{10}H_{15}O)CH_2.COOH$, entsteht r beim Verseifen mit Soda, Öl. *Ag-Salz*, $C_{12}H_{17}O_3Ag$, ken. *Methyl-1-cyklohexenyliden-3-cyanessigester*, $C_{12}H_{15}$ C(CN)$COOC_2H_5$, erhält man, wenn Methylcyklohexenon ester mittels Diäthylamin kondensiert werden. Hell-. 178 bis 190°, erstarrt allmählich und gibt aus P.Ä. Smp. 55 bis 57°. Der Ester wird durch verd. Sodalsg. oige KOH verseift und liefert dann eine *Säure*, $C_{10}H_{10}O_3$, gelblich gefärbte Kristalle, Smp. 147 bis 148,5°. Mit e Säure ein rot gefärbtes Fe-Salz. Von Mineralsäuren Kochen kaum angegriffen, durch 10%ige KOH zerfällt yklohexenon und malonsaures Kalium. *NH_4-Salz* der inen weißen, bei 160° unter Zers. schm. Niederschlag. H_9O_3Ag, weißer, käsiger Niederschlag. *Methylester*, nte aus dem Ag-Salz und CH_3J in zwei isomeren Formen 6°, Smp. 37 bis 38,5°) erhalten werden. *Dimethyl-1,5-n-3-cyanessigester*, $C_{13}H_{17}O_2N = C_8H_{12}:C(CN)COOC_2H_5$, . von Diäthylamin auf ein Gemisch von Dimethylcyklo-Cyanessigsäureäthylester erhalten. Aus der bei 16 mm ktion (Sdp. 192 bis 195°) gelangt man nach dem Umder erstarrten Fraktion aus 70%igem A. zu Kristallen bis 58°. Gegen Säuren ist der Ester sehr beständig, OH spaltet ihn in Malonsäure und Dimethylcyklohexenon. Sodalsg. wird der Ester verseift und liefert eine *Säure*, . 135 bis 136°). Das *NH_4-Salz* dieser Säure schm. bei 164° s *Ag-Salz*, $C_{11}H_{11}O_3Ag$, bildet ein weißes Pulver. *Tr.*

Chuit. Chemisch reines α- und β-Jonon, ihre Trennung lfitverbindungen [1]). — Behandelt man *Pseudojononoxim* 190°, Sdp.$_{20}$ 190 bis 195°, D. 0,938) mit sirupöser P_2O_5 nnt nach einstündigem Schütteln mit Eisw., wäscht aus , so besteht der Hauptteil des Dest.-Prod. (Sdp. 174 bis twas β-Jononoxim aus α-Jononoxim. Einw. von 70%iger udojononoxim (30 g) liefert bei gewöhnlicher Temperatur). α- und *β-Jonon* lassen sich dadurch trennen, daß atriumdisulfit mit NaCl aussalzt. Es scheiden sich dann terglänzende Blättchen ab. β-Jonondisulfit bleibt in Lsg. Iengen bildet letzteres eine Ölschicht, wird aber beim Einkristallinisch. Das durch Umkristallisieren gereinigte rs. man mit Alkali. Das chemisch reine α-Jonon besitzt Geruch als gewöhnliches Jonon. 1 kg W. lösen 0,0935 g . $C_{13}H_{21}O.SO_3Na + 1^1/_2H_2O$, weiße Blättchen (aus W.),

---

n. de Chimie pure et appl. 6, 422—435; Ref. Chem. Centr. 75,

monokline Rhomben (aus A.), bildet sich, wenn α-J
in $NaHSO_3$ gelöst wird. *Oxim des Jonondisulfits*
NaOH destilliert, geht vermutlich das Oxim des α-
von α-Jononoxim in $NaHSO_3$ liefert nur α-Jonondi
vom α-Jonondisulfit, $C_{13}H_{21} . SO_3Na(N . NH . CONH$
deln, ll. in W., scheint mit NaOH das Semicarbaz
geben. Verd. H_2SO_4 macht aus wäss. Lsg. die *Säu*
Smp. 203° unter Zers.) frei. Das Phenylhydrazon
zu entstehen, wenn das mit NaCl ausgefällte Reak
von Phenylhydrazin auf α-Jononnatriumdisulfit m
wird. α-Jononphenylhydrazon ist in $NaHSO_3$ n
dampfen von α-Jononnatriumdisulfit mit 50%ige
ein saures *Zwischenprod.*, das mit Na_2CO_3 das S
liefert. α-Jononnatriumdisulfit, mit 90%iger H
Trockne gedampft und dann mit 50%iger H_2SO_4
erhitzt, gibt eine dritte sehr beständige *Säure*, $C_{13}H$
Smp. 80 bis 88° unter Zers. Mit NaOH erhält m
$. SO_3Na + 3H_2O$, mit konz. H_2SO_4 unter SO_2-E
untersuchtes Öl. Das Na-Salz mit $3H_2O$ erhält
jenigen mit $1^1/_2 H_2O$ durch Einw. von H_2SO_4, ode
Lsg. mit C_2H_5Br oder Erhitzen der mit wenig H_2S
Lsg. im Rohr. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{21}SO_3Na(N . NH$
weiße Nadeln. $C_{13}H_{21}OSO_3K + 3H_2O$, weiße B
natriumdisulfit, $C_{13}H_{21}O . SO_3Na + 2H_2O$, aus β-Jon
Lsg. Ist in der Kälte leichter l. als in der Wärme.
satz als Öl abgeschieden ($D.^{15}$ 1,200), kristallisiert a
Semicarbazon, $C_{13}H_{21}SO_3Na(N . NH . CONH_2) + 4$
zende Täfelchen. *Oxim*, Öl. *β-Jononcalciumdisulf*
$+ 4H_2O$, durch Umsetzung mit $CaCl_2$ bereitet, gi
tativ β-Jonon. Vf. hat mittels $NaHSO_3$ reines α
gestellt. *α-Jonon*, $D.^{15}$ 0,9338, $D.^{20}$ 0,9301, $n_D^{16,5}$ 1,5
$Sdp._{12}$ 127,6°, $Sdp._{13}$ 131,1°, $Sdp._{14}$ 131,8°, $Sdp._{16}$
$D.^{15}$ 0,9488, $D.^{20}$ 0,9442, $n_D^{16,8}$ 1,5207, $n_D^{17,5}$ 1,52
$Sdp._{13}$ 136,8°, $Sdp._{14}$ 137,9°, $Sdp._{16}$ 140,4°. Beim
mit p-Bromphenylhydrazin entsteht statt des gew
schm. Hydrazons ein isomeres vom Smp. 166 bis 1
weis von β-Jonon dienen kann, da beim Bromp
α-Jonon der Smp. sich nicht verändert. Auch Ko
phenylhydrazon mit Eisessig führt zu einem schwe
Smp. 121°. *α-Jononthiosemicarbazon*, $C_{13}H_{20}N . NH$
Gibt beim Zersetzen mit Phtalsäure im Dampfstr
quantitativ α-Jonon. *β-Jononthiosemicarbazon*, Smp
Phtalsäure sehr schnell zers. *Ironthiosemicarbazon*
NH_2. Kristalle (aus P.Ä. + Bzl.), Smp. 181°. R
zarter als das Ausgangsjonon, erinnert im Geruc
β-Jonon mehr Veilchengeruch besitzt.

de Laire u. Co. Chemisch reines α- und
handelt sich in dieser Mitteilung um Besprechung

[1]) Rev. gén. de Chimie pure et appl. 6, 471—473; Ref.

nte. Nach Vf. ist die von Chuit empfohlene Trennung als die Tiemannsche. *Tr.*

s Darzens. Hydrierung aromatischer Ketone durch ickel. Neue Methode zur Synthese aromatischer Kohlen- — Wenn man aromatische Ketone der allgemeinen .COR) bei 190 bis 195° mit Hilfe von red. Ni hydriert, ch Reduktion von NiO bei 300° bereitet hat, so gelangt dung hexahydrürter Derivate zu Kohlenwasserstoffen von $_5H_5CH_2R$. Wendet man aber einen sehr aktiven Kata- er bei Temperaturen weit unter 300° hergestellt ist, so droderivate auf. Aus *Acetophenon* erhielt Vf. *Äthylbenzol* 137°), aus *p-Kresylketon* entstand *p-Methyläthylbenzol* 162°). *p-Tertiäres Butyläthylbenzol* (Sdp. 209 bis 213°) f. aus Butylacetophenon bereitet. Auch Ketone, welche e nicht am Benzolkern gebunden enthalten, ($C_6H_5.CH_2$ H_3), verhalten sich analog. *Benzylaceton* gab *Butylbenzol* Diese neue Methode führt auch zu p-Derivaten, während en von Friedel und Crafts vorwiegend m-Isomere ge- . *Tr.*

zsch und F. Metzger. Zur Kenntnis der Reduktion — Nach den Versuchen der Vff. werden hochmol. Keton- Diketone bei genügender Menge $SnCl_2$ in alkoh., salz- usschließlich zu sekundären Alkoholen red. Methyl- und sowie Benzoinanilid werden hierbei nicht red., bei höherer erden sie hingegen gespalten, und das bei der Spaltung zoin geht dann in Hydrobenzoin über. Reine aromatische aromatische Ketone, sowie Benzalacetophenon wurden duktionsmittel nicht angegriffen, bei Aceton trat außer Re- Kondensation ein. Benzoin lieferte *Hydrobenzoin*, $C_{14}H_{14}O_2$, s Anisoin entstand *Isohydranisoin*, $C_{16}H_{18}O_4$, Smp. 109°, nte nicht weiter red. werden; Benzil gab Hydrobenzoin, hydranisoin, Chinone gehen bei der genannten Reduktions- e entsprechenden Hydrochinone über. *Tr.*

Rosenheim und Walter Levy. Über die Verbindungen Ketone mit Metallchloriden [3]). — Die Versuche der Vff. r, daß die Neigung zur Bildung von Additionsverbb. bei O-haltigen organischen Stoffen ebenso wie bei den ge- b. durch ihren O-Gehalt bedingt ist und daß die Reaktions- O durch die Anwesenheit von C-Doppelbindungen im Mol. d. *Additionsverbb. des Zimtaldehyds.* Zimtaldehyd gibt Chlf.-Lsg. glänzende, weiße Kristalle der *Verb.* $C_9H_8OSbCl_5$. man mit $SnCl_4$, $SnBr_4$, $ThCl_4$ die *Verb.* $(C_9H_8O)_2SnCl_4$, , luftbeständiges Kristallpulver, *Verb.* $(C_9H_8O)_2SnBr_4$, Chlf.), Smp. 186°, *Verb.* $(C_9H_8O)_4ThCl_4$, aus Thorium- , gelbe, luftbeständige Nadeln. *Additionsverbb. des Zimt- s.* Mit $SbCl_5$ erhält man in Chlf.-Lsg. tiefgelbe, stern-

---

rend. **139**, 868—870. — [2]) Ber. **37**, 1676—1679. — [3]) Daselbst,

förmig verwachsene Täfelchen der *Verb.* $(C_{11}H_{12}O_2)_3(SbCl$
die *Verb.* $(C_{11}H_{12}O_2)_2SnCl_4$, schöne, weiße Kristallnadeln,
Verb. $(C_{11}H_{12}O_2)FeCl_3$, tiefrote, außerordentlich zerfließl
Additionsverbb. der Zimtsäure. Mit $SbCl_5$ entsteht in Chlf.-
$(C_9H_8O_2)_3(SbCl_5)_2$, orangegelbe Kristalle. Analog bereitet
$(C_9H_8O_2)_2SnCl_4$. Mit $FeCl_3$ und Zimtsäure erhält man in
Verb. $(C_9H_8O)FeCl_3$, hellgelbe, hygroskopische Kristalle. *A*
der ungesättigten Ketone. Das Dibenzalaceton, C_6H_5CH:
:$CH.C_6H_5$, gab mit $SbCl_5$ in Chlf.-Lsg. die *Verb.* $(C_{17}H_{14}$
kleine Kristalle. Mit $SnCl_4$ entsteht die *Verb.* $(C_{17}H_{14}$
große, zinnoberrote Kristallplatten, mit $FeCl_3$ in äth. L
$(C_{17}H_{14}O)FeCl_3$, schwarze, grünschillernde Nadeln, mit
man die *Verb.* $(C_{17}H_{14}O)SnBr_4$, hellrote, luftbeständige Kr
amylidenacetophenon, $C_6H_5CH:CH.CH:CH.COC_6H_5$,
Verbb.: *Verb.* $(C_{17}H_{14}O)SbCl_5.HCl$, schwarzviolettes
Verb. $(C_{17}H_{14}O)SnCl_4.HCl$, Kristalle von blauer, tintenäh
Verb. $(C_{17}H_{14}O)(FeCl_3)_2$, schwarze Kristalle. *Cinnamylide*
$C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$, liefert die
$(C_{19}H_{16}O)SbCl_5.HCl$, schwarzes, grünlich schimmerndes
Verb. $(C_{19}H_{16}O)SnCl_4.HCl$, dunkelblaues Kristallpulver. *Di*
aceton, $(C_6H_5.CH:CH.CH:CH)_2CO$, gab mit $SbCl_5$ und
analysenreine Verbb. *Verb.* $(C_{21}H_{18}O)(FeCl_3)_2$, schwarze, g
Kristallnadeln.

C. A. Lobry de Bruyn und C. H. Sluiter. Die Be
Umlagerung: Umwandlung von Acetophenonoxim in A
deren Geschwindigkeit [1]). — Das bei dieser Umlagerung
Anilid wurde dadurch bestimmt, daß es mit W. verseift
erhaltene Essigsäure abdestilliert und titriert wurde. Die
molekular. Die Abhängigkeit der Konstanten der Rks.-
keit *K* von der Temperatur und Konz. der als Lösu
gewandten H_2SO_4 zeigt folgende Tabelle:

Temperatur	Konz. der H_2SO_4 in Proz.	*K*	Temperatur	Konz. der H_2SO_4 in Pro
60°	93,6	0,0011	60°	98,7
60°	94,6	0,0013	65°	93,6
60°	97,2	0,0038	65°	94,6

Vf. polemisiert gegen die Stieglitzschen [2]) Anschauung
Beckmannsche Umlagerung.

C. H. Sluiter. Die Umwandlung von Isonitrosoacetop
in Natriumbenzoat und Cyanwasserstoffsäure [3]). — Vf. u
Geschwindigkeit der Rk. $C_6H_5.CO.CH:NONa = C_6H_5CO$
mit Hilfe des Kolorimeters. Die Rk. ist monomolekular.
Lsgg. ist die Konstante der Rks.-Geschwindigkeit *K* (Zeit
bei 53,6° 0,00062, bei 60,1° 0,0023, bei 70° 0,0048. Fe

[1]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Ams
S. 773—778. — [2]) Amer. Chem. J. 29, 49. — [3]) Koninklijke
Wetenschappen 1904, S. 453—456.

sätzen und der des Lösungsmittels auf die Größe von *K* rt. Die folgenden Resultate beziehen sich auf 1 %ige nitrosoacetophenonnatrium mit Ausnahme der beiden die bei ½ %igen Lsgg. gefunden wurden.

ösung	*K*	Art der Lösung	*K*
. . . . . .	0,0023	100 Proz. Methylalkohol . .	0,0017
Iol. NaCl .	0,0015	97 „ „ . .	0,0018
Mol. NaOH	0,0014	97 „ Äthylalkohol . .	0,0010
Mol. NaOH	0,0013	50 „ „ . .	0,0013
Mol. NaOH	0,0022		

der Farbe ist nur für Lsgg. mit weniger als 1 Proz. proportional der Konz. des Salzes. Vf. isolierte ein Iso-nonnatrium, das mit 4 W. kristallisierte, indem er zu Salzes in 70 %igem A. Äther zugoß. *Fu.*

s. Zusatz und Berichtigung zu der Mitteilung von und B. Tollens[1]). — Vf. teilt auf Grund neuer Ver-die früheren Angaben [2]) über die Einwirkungsprodd. von nd NH_4Cl auf *Acetophenon* zu berichtigen sind. Es ei nicht, wie früher angenommen wurde, mehrwertige cetophenons, sondern Basen, welche die Gruppen C_6H_5 oder ähnliche enthalten. Die Versuche zeigten, daß H, sondern auch NH_4Cl sich an der Rk. beteiligt. Das t aus den Chlorhydraten dieser Basen. Beim Destillieren man ein Öl von der Zus. des Vinylphenylketons oder ls. *Tr.*

man. Über die Kondensation von Acetophenon mit – Die geplante Kondensation sollte zu *β*-Methylzimtsäure, CH.COOH, führen, verlief jedoch in anderem Sinne. $_4$O, *α-Isodypnopinacolin*, $C_{32}H_{26}O$, und *Phenylmethyl-* HOH.CH_3, wurden gewonnen, als Malonester (20 Tle.) n (30 Tle.) in absolutem A. mit C_2H_5ONa (17 Tle.) be-. Ferner entstand bei dieser Rk. eine neue Dicarbon-$_5$, die eine *β-Äthylphenacylmalonsäure*, $C_6H_5CO.CH$ H)$_2$, darstellt. Dypnon und Isodypnopinacolin bilden wesenheit von Malonester. Die Äthylphenacylmalonsäure, enylcarbinol entstehen nach der Gleichung: $2\,C_8H_8O$ $_2H_5ONa = C_8H_{10}O + C_{13}H_{14}O_5 + NaOH$. Das *α*-Iso- bildet aus Aceton farblose Kristalle, Smp. 134,5°, und n Eisessig, sowie Erwärmen mit PCl_5 in *α-Dehydroiso-* $C_{32}H_{24}O$ (farblose Nadeln, Smp. 174,5°), über. Die *malonsäure* bildet farblose Kristalle (aus A.), Smp. 140° *iäthylester*, farblose Fl., D.^{22,1} 1,1012, $n_\alpha^{22,1}$ 1,49555. g mit Phenylhydrazin eine bei 162° unter Zers. schm. $C_{19}H_{20}O_4N_2$, in Ä. entsteht hingegen das *Bisphenyl-*

1435. — [2]) Ber. 36, 1351; vgl. JB. f. 1903, S. 1440. — ad 1, 349—372; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1258—1259.

hydrazinsalz der Hydrazonsäure, $C_{31}H_{36}O_4N_6$, farblose
(aus Ä. und P.Ä.), Smp. 80° unter Gasentw. Beim Erhi
Smp. liefert die Äthylphenacylmalonsäure die *β-Äthylph*
$C_6H_5CO.CH(C_2H_5)CH_2.COOH$, farblose Nadeln, Sm
1,0878, $n_\alpha^{79,05}$ 1,507 42. *Äthylester*, $C_{14}H_{18}O_3$, farblose
D.^{17,9} 1,0612, $n_\alpha^{17,9}$ 1,505 48. *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{2}$
Kristalle, Smp. 136°. Beim Erwärmen mit CH_3COCl sc
carbonsäure in die tautomere Enolform, $C_6H_5C(O$
$.COOH$, überzugehen, man erhält ein amorphes *A*
D.^{78,9} 1,0843, $n_\alpha^{78,9}$ 1,511 07. Geht allmählich wieder in
säure (Smp. 78,5°) über. In Eisessig gibt β-Äthylph
mit Brom die *Dibrom-β-äthylphenacylessigsäure*, $C_{12}H_{1}$
Kristalle (aus Bzl.), Smp. 150°. Verd. Alkali ent
Na-Amalgam red. die Monocarbonsäure zu *β-Äthylph*
$C_6H_5.\overline{CH.CH(C_2H_5)CH_2.CO.O}$, farblose Nadeln, Smp.
D.^{86,1} 1,0525, $n_\alpha^{86,1}$ 1,507 15. Erhitzen des Lactons m
170 bis 180° liefert *β-Äthylphenylbuttersäure*, $C_6H_5CH_2.$
$.COOH$, farblose Kristalle (aus Ä.), Smp. 22°, Sdp.$_1$ 13
$n_\alpha^{13,4}$ 1,508 62. *Ca-Salz*, $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$, schm.
wärme. Destillation von β-Äthylphenacylessigsäure,
phenacylmalonsäure mit CaO liefert Acetophenon, Oxyda
mit $KMnO_4$ gibt Benzoësäure. Die von Dittrich und Pa
α-Äthylphenacylmalonsäure kristallisiert mit Chlf. und
Zus. $2C_{13}H_{14}O_5 + CHCl_3$. Auch die von Kuess und
Diphenacylmalonsäure, $(C_6H_5COCH_2)_2C(COOH)_2$, k
1 Mol. Chlf. In Eisessig gibt α-Äthylphenacylmalonsä
hydrazin eine *Verb.* $C_{19}H_{18}O_3N_2 = \overline{CO.N(C_6H_5)N.}$
$(C_2H_5)(COOH)$, Smp. 134°. In äth. Lsg. entsteht hi
phenylhydrazinsalz der *α-Äthylphenacylessigsäure*, $C_{25}H$
kristallinischer Niederschlag, Smp. 113° unter Gasentw
α-Äthylphenacylmalonsäure über ihren Smp., so bilde
phenacylessigsäure, $C_6H_5CO.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$, S
geht bei der Reduktion mit Na-Amalgam in *α-Äthylph*
$C_6H_5\overline{CH.CH_2.CH(C_2H_5)COO}$, über, Smp. 30°, D.^{13}
1,524 35. Zum Schluß der Arbeit folgt eine tabellari
stellung der optischen Konstanten der bisher beschrie
folgenden Verbb. *Phenylbutyrolacton*, $C_6H_5\overline{CH.CH_2.}$
37°, Sdp.$_2$ 123°, D.^{15,4} 1,1554, $n_\alpha^{15,4}$ 1,541 84, D.^{80,15} 1,1042
Benzoylpropionsäureäthylester, $C_6H_5CO.CH_2.CH_2COO$
Sdp.$_{22}$ 184°, D.^{13,5} 1,1068, $n_\alpha^{13,5}$ 1,514 08. *Acetophenon*, D.
1,530 17, D.^{77,6} 0,9781, $n_\alpha^{77,6}$ 1,501 60. *Äthylphenylketo*
$n_\alpha^{15,7}$ 1,524 61. *Undecylphenylketon*, D.^{78,5} 0,879 35,
Pentadecylphenylketon, D.^{75,9} 0,8692, $n_\alpha^{75,9}$ 1,467 46. F
der Molekularrefraktion und Dispersion durch Addition
konstanten führt zu völlig falschen Resultaten.

tz und L. Huber. Das Verhalten des p-Aminoaceto- Aldehyde[1]). — Mit den meisten aromatischen Aldehyden p-Aminoacetophenon gemäß der Gleichung: $2R.CHO$ $.COCH_3 = RCH:N.C_6H_4.CO.CH:CHR + 2H_2O$. Die erfolgt beim Zufügen von alkoh. KOH. Bei Salicyl- benzaldehyd und Vanillin war KOH wirkungslos, es ent- uch ohne KOH Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Aldehyd ninoketon. Aus Benzaldehyd und p-Aminoacetophenon lkoh. KOH erhält man die *Verb.* $C_{22}H_{17}ON$, gelbe Nadeln Smp. 143 bis 144°. Eine Lsg. dieser Verb. in heißer, ert das *Chlorhydrat des ω-Benzal-p-aminoacetophenons*, $= (H_2N.C_6H_4.COCH:CH.C_6H_5)HCl$, farblose Nadeln. $_{13}ON = C_6H_5CH:N.C_6H_4.COCH_3$ bildet sich aus dem nd Benzaldehyd beim Stehen in alkoh. Lsg. Farblose 96°. Die mit p-Toluylaldehyd und Aminoketon in Ggw. ldete *Verb.* $C_{24}H_{21}ON$ bildet gelbe Nadeln (aus Pyridin), ibt mit HCl das Chlorhydrat der *Verb.* $C_{16}H_{15}ON$. Mit ılt man in Ggw. von KOH die *Verb.* $C_{24}H_{17}O_5N$, gelbe yridin), Smp. 189°. Diese Verb. spaltet beim Lösen in äure 1 Mol. Aldehyd ab und liefert die *Verb.* $C_{16}H_{13}O_3N$ $.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2$, rote Nadeln, Smp. 198 bis somere *Verb.* $C_{16}H_{13}O_3N = CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.C_6H_4$ t sich beim Stehen der alkoh. Lsg. von Piperonal und Fast farblose Blättchen (aus A.), Smp. 147°. *Verb.* $C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.CH:CH$ den obigen Verbb. mit Zimtaldehyd gewonnen, gelbe ridin), Smp. 191°. *Verb.* $C_{28}H_{29}ON$, aus Cuminol bereitet, aus A.), Smp. 128°. Mit Anisaldehyd entsteht die *Verb.* elbe Blättchen, Smp. 191°, mit m-Nitrobenzaldehyd die N_3, feine, verfilzte Nadeln (aus Pyridin), Smp. 195°, mit lehyd bildet die erhaltene *Verb.* $C_{22}H_{15}O_5N_3$ ein ziegel- oskopischen Nädelchen bestehendes Pulver vom Smp. 191 Salicylaldehyd entsteht mit und ohne KOH die *Verb.* $OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4COCH_3$, glänzende, orangegelbe 116°, bei Anwendung von p-Oxybenzaldehyd bildet sich $_{13}O_2N$, feine, gelbe Nadeln, Smp. 209°, mit Vanillin erhält $C_{16}H_{15}O_3N = (OH)(OCH_3).C_6H_3.CH:N.C_6H_4.COCH_3$. gelbe Nadeln, wenn sie in neutraler Lsg. bereitet ist, KOH gewinnt man sie in feurig roten Nadeln, Smp. 167°. koh. Lsg. geben Furfurol und p-Aminoacetophenon eine $_{13}H_{11}O_2N = NH_2.C_6H_4.CO.CH:CH.C_4H_3O$, deren $O_4N_2H_2SO_4$, aus gelben Tafeln besteht. Formaldehyd Aminoketon in alkoh. Lsg. um zur *Verb.* $C_{17}H_{18}O_2N_2$ $C_6H_4.COCH_3)_2$, farblose Nadeln, Smp. 188°. *Tr.*

k Daniel Chattaway. Intramolekulare Umlagerung von aromatischen Aminoketonen[2]). — Die Acylchlor- aromatischer Ketone zeigen die charakteristische Um-

390—397. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 340—345; vgl. auch JB.

lagerung aromatischer Chloramide, in welchen das Halog
läßt und für ein H-Atom in den Kern in o- oder p-Stellu
Ggw. der Ketongruppe hat keinen Einfluß auf die Umla
man eine 5 Proz. Essigsäure enthaltende Chlf.-Lsg. von
aminoacetophenon, $CH_3 . CO . C_6H_4 . NCl . COCH_3$, bei
Temperatur unter Ausschluß von Licht stehen, so ist
die Umwandlung in *3-Chlor-p-acetylaminoacetophenon*,
$= CH_3CO . C_6H_3(Cl)NH . COCH_3$ (farblose Prismen, Sm
endet. Gibt man das in A. gelöste 3-Chlor-4-acetylamino
einer eiskalten Lsg. von ClONa, die einen Überschuß von
extrahiert mit Chlf. und schüttelt zur Vollendung der
mit frisch bereiteter ClOH, so erhält man *3-Chlor-p-ac*
acetophenon, $C_{10}H_9O_2NCl_2 = CH_3 . CO . C_6H_3(Cl) . NCl . CO$
durchscheinende Platten, Smp. 56°. Die Umlagerung tritt
beim Erhitzen ein, jedoch war die Menge des aus dem tee
wonnenen Dichlorumlagerungsprod. so gering, daß es nich
sucht werden konnte. *3-Chlor-p-aminoacetophenon*, C_8H_8
$. CO . C_6H_3Cl . NH_2$, wird aus dem entsprechenden Acet
Erhitzen mit A. und konz. HCl gewonnen. Die aus dem
Chlorhydrat frei gemachte Base bildet kurze, vierseitige, fa
(aus Chlf. und P.Ä.), Smp. 92°. *3-Chlor-p-benzoylam*
$CH_3CO . C_6H_3(Cl)NH . COC_6H_5$, dünne, farblose Nadel
3-Chlor-p-propionylaminoacetophenon, $CH_3 . CO . C_6H_3(Cl)$
dünne, farblose Nadeln, Smp. 115°. In analoger Weise, wi
verläuft die Umlagerung des *Acetyl-p-chloraminobenzophen*
p-acetylaminobenzophenon, $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5CO$
$. COCH_3$, farblose, rhombische Platten (aus A.), Smp. 99,5°
p-acetylchloraminobenzophenon, $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5$
$. NCl . COCH_3$, erhält man in durchscheinenden, farblose
Smp. 102°. Aus dem zugehörigen Acetylderivat entsteht
mit alkoh. HCl das *3-Chlor-p-aminobenzophenon*, $C_{13}H_{10}$
$CO . C_6H_3(Cl)NH_2$, kleine, dünne, farblose Prismen, Smp.
p-benzoylaminobenzophenon, $C_6H_5CO . C_6H_3(Cl)NH . CO$
Prismen, Smp. 126°. *3-Chlor-p-benzoylchloraminobenzop*
O_2NCl_2, farblose Prismen, Smp. 123°. *3-Chlor-p-propio*
phenon, $C_6H_5CO . C_6H_3(Cl)NH . COC_2H_5$, farblose Nadeln
3-Chlor-p-propionylchloraminobenzophenon, $C_{16}H_{13}O_2N$
Platten, Smp. 114°. Erhitzt man *Acetyl-o-chlorami*
$C_6H_4(COCH_3)(NCl . COCH_3)$, in Eisessig, der 0,5 Proz
im Rohr einige Stunden im Wasserbade, so entsteht
Prodd. das *5-Chlor-o-acetylaminobenzophenon*, $C_{15}H_{12}O$
$CO . C_6H_3(Cl)NH . COCH_3$, farblose Prismen, Smp. 11
o-acetylchloraminobenzophenon, $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H$
$NCl . COCH_3$, farblose Platten, Smp. 107°. Bei längere
alkoh. HCl wird aus dem entsprechenden Acetylderivat
o-aminobenzophenon, $C_6H_5COC_6H_3(Cl)NH_2$ (gelbe Nadel
erhalten. Das *3-Chlor-p-acetylchloraminobenzophenon*
hitzen mit Eisessig-HCl im Rohr auf 130 bis 140° umgela
chlor-p-acetylaminobenzophenon, $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5C$
$. COCH_3$, farblose, nadelähnliche Kristalle, Smp. 185°.

minobenzophenon, $C_{15}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5CO . C_6H_2Cl_2$
, farblose Platten, Smp. 118°. *3,5-Dichlor-p-aminobenzo-*
$CO . C_6H_2(Cl_2)NH_2$, kurze, farblose Prismen, Smp. 137°. *Tr.*

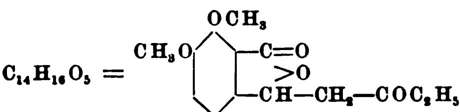
rke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Darstellung von Aminoacetobrenzcatechin. [D. R.-P.). — Verwendet man im Verfahren des Patentes statt der primären Amine NH_3, so erhält man *Amino-hin*, $NH_2 . CH_2 . CO . C_6H_3(OH)_2$. Zufolge seiner blut-len Wirkung soll das Prod. zu pharmazeutischen Zwecken inden. *Oett.*

rke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Darstellung von Alkylaminoacetobrenzcatechin (Alkyl-acetophenon). [D. R.-P. Nr. 152814][3]). — *Alkylamino-hin*, Alkyl–NH–CH_2–CO–$C_6H_3(OH)_2$, kann man erhalten, loracetobrenzcatechin, Cl–CH_2–CO–$C_6H_3(OH)_2$, mit ali-mären Alkylaminen mengt und die Mischung stehen läßt Diese neuen Ketobasen besitzen ebenso wie die daraus ion gewinnbaren Alkoholbasen eine blutdrucksteigernde *Sd.*

Chimique des Usines du Rhône Anct. Gilliard, t Cartier in St. Fons b. Lyon. Verfahren zur Dar-o-Nitrophenylmilchsäureketon. [D. R.-P. Nr. 146294][4]). man zur Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton ien alkalisch reagierende Salze, so erhält man ein reineres, ieferndes Prod. *Oett.*

Chimique des Usines du Rhône Anct. Gilliard, t Cartier in Lyon. Verfahren zum Löslichmachen von nilchsäureketon. [D. R.-P. Nr. 148943][5]). — Man mischt nylmilchsäureketon mit solchen aromatischen Sulfosäuren Salzen, welche keine Amidogruppe enthalten. Die er-odd. greifen die Druckmaschine nicht an und bestehen ständigen Gemischen. *Oett.*

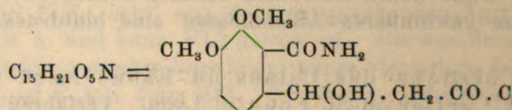
ukech. Über einige neue Kondensationen von o-Aldehydo-mit Ketonen[6]). — Vf. beschreibt Kondensationen, die er nd Opiansäure ausgeführt hat. *Meconinmethyläthylketon*,



e Lsg. von Opiansäure in NaOH (10 Proz.) mit Methyl-Stdn. bei 35° stehen, säuert mit HCl an, entfernt dann etwaige Opiansäure, so erhält man nach dem Umkristalli-lie obige Verb. in weißen Nädelchen vom Smp. 128 bis 132°. *propylketon*, $C_{15}H_{18}O_5$, analog der obigen Verb. mit Methyl-ereitet, kleine Nadeln, Smp. 91 bis 95°. *Meconinmethyl-*

l. 25, 1737. — [2]) Vgl. das nachstehende Ref. — [3]) Patentbl. Daselbst, S. 1. — [5]) Daselbst, S. 513. — [6]) Wien. Akad. Ber.

isopropylketon, $C_{15}H_{18}O_5$, Smp. 88 bis 91°. *Meconinmeth* $C_{14}H_{17}O_5N$, aus obigem Keton beim Kochen mit salzsau amin in alkoh. Lsg. erhalten. Kleine, glitzernde Kriställ bis 112°. *Meconinmethylpropylketoxim*, $C_{15}H_{19}O_5N$, w Smp. 153 bis 157°. *Meconinmethylisopropylketoxim*, C_{15} verfilzte Nadeln, Smp. 110°), erhält man sowohl, wenn Ketonlsg. mit $NH_2OH.HCl$ längere Zeit bei Zimmertem läßt, als auch aus alkalischer Hydroxylaminlsg. Das Oxi erstarrt nach dem Schmelzen mit gelber Farbe und s 223°. Zu diesem höher schm. Oxim kommt man auch mierung mit freiem NH_2OH in alkoh. Lsg. bei 100° unt bildet aus W. oder A. seidenglänzende Nadeln, ist das Oxi säure und löst sich in Alkalien und Carbonaten. Als die Ketone mit konz. NH_3 behandelt wurden, gelang es nur methylisopropylketon, einen kristallisierten N-haltigen Körp die anderen Ketone lieferten gelbe Harze. Die aus Mec propylketon und wäss. konz. NH_3 erhaltene *Verb.*



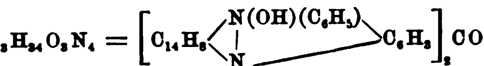
bildet weiße Kriställchen, Smp. 141 bis 143°. Gibt Kochen mit Eisessig ein *Acetylprod.*, $C_{17}H_{23}O_6N$, weiße, gl chen, Smp. 187°.

R. Ciusa. Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf oxim [1]). — Werden die beiden getrockneten Substanzen i so tritt bei 80° heftige Rk. ein. Die Rk. mildert man daß man zu P_2S_5 (in CS_2) in einem mit Rückflußkühl Kolben frisch bereitetes *Benzophenonoxim* gibt und da erhitzt. Die erst gelb, dann gelbrot gefärbte Fl. schei Filtrieren und Einengen erst eine kanariengelbe *Substan* aus wäss. A. in Tafeln vom Smp. 86° erhält und di $C_{10}H_{10}O_3S$ entspricht. Sie ist in Alkali mit gelber Far aus solcher Lsg. durch Säure wieder gefällt. Reduktio HCl liefert H_2S. Gewöhnliche HNO_3 greift die Substanz sekundäres Prod. entsteht neben genannter Verb. noch e höher als diese schm. und intensiver gelb gefärbt ist.

Fortunato Consonno. Über einige Nitrohaloge Benzophenons [2]). — Das p-Dichlorbenzophenon gibt mit prodd., eine Dinitroverb. (Smp. 120°), eine Trinitroverb. (Tetranitroverb. (202°). *p-Dichlorbenzophenon*, $(C_6H_4Cl)_2$ wonnen, indem eine Lsg. von C_6H_5Cl in CS_2 mit Chlorbe PCl_5 versetzt und hierauf in Ggw. von $AlCl_3$ bei W erhitzt wurde. Kristalle (aus A.), Smp. 146°. Das *4,4'-* *nitrobenzophenon*, $C_{13}H_6O_5N_2Cl_2$, erhält man, wenn man i p-Dichlorbenzophenon einträgt, die Lsg. in kaltes W. Reaktionsprod. aus Essigsäure kristallisiert. Kleine Krista

[1]) Gazz. chim. ital. 34, I, 102—104. — [2]) Daselbst, S. 3

o-4,4'-dichlorbenzophenon, $C_{13}H_5O_7N_3Cl_2$, entsteht, wenn auf 130° erwärmten Lsg. von p-Dichlorbenzophenon in peter gibt und die Lsg. dann in Eiswasser gießt. Kri-igsäure), Smp. 140°. Die Einw. von Anilin auf Dinitro-enon führt zum *4,4'-Dianilido-5,5'-dinitrobenzophenon*, = $[(NO_2)(C_6H_5NH)(C_6H_3)]_2CO$, gelbe Kristalle, Smp. 212°. . Lsg. mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. red. zu *4,4'-Dianilido-nzophenon*, $C_{25}H_{22}ON_4$, blaßgelbe Kriställchen, Smp. 160°. Smp. 270°. *Keton des Diphenylphenanthrenphenazons*,



sauren Lsg. von Phenanthrenchinon gibt man eine alkoh. ninodianilidobenzophenonchlorhydrats, erhitzt auf dem fällt nach dem Verdünnen mit W. das Chlorhydrat mit reitet aus diesem mit Soda die Base. Kristalle (aus , Smp. 220°. Mit alkoh. NH_3 im Rohr auf 100° erhitzt, ordinitrobenzophenon das *4,4'-Diamino-5,5'-dinitrobenzo-* $_{}O_5N_4 = [(NO_2)NH_2C_6H_3]_2CO$, goldgelbe Kristalle, Smp. oh. Lsg. mit $SnCl_2$ und HCl red., gibt es *4,4',5,5'-Tetr-non*, $C_{13}H_{14}ON_4 = [(NH_2)_2C_6H_3]_2CO$, gelbe Nädelchen, *Diphenanthrophenazinketon*,



Phenanthrenchinon und Tetraminobenzophenon beim Er-saurer Lsg. Gelbbraune Kristalle, die sich bei 160° zers. *orbenzophenon*, $C_{13}H_4O_9N_4Cl_2 = [(NO_2)_2Cl.C_6H_2]_2CO$. '-Dichlor-5,5'-dinitrobenzophenon in rauchender H_2SO_4) und trägt in die auf 150° erwärmte Fl. NO_3K ein, so zu der Tetranitroverb., die, aus Essigsäure kristallisiert, . Mit Anilin gibt das Tetranitrodichlorbenzophenon das *-3,3',5,5'-tetranitrobenzophenon*, $C_{25}H_{16}O_9N_6$, goldgelbe . 262°. Erhitzt man Tetranitrodichlorbenzophenon in A. n W.) bei 100° unter Druck, so erhält man *4 4'-Dioxy-nitrobenzophenon*, $C_{13}H_6O_{11}N_4 = [(NO_2)_2(OH)C_6H_2]_2CO$, , Smp. 203°. Mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 100° gibt das lorbenzophenon das *4,4'-Diamino-3,3',5,5'-tetranitro-* $C_{13}H_8O_9N_6$, gelbe Kristalle, Smp. 270°. *Tetramethyl-3,3',5,5'-tetranitrobenzophenon*, $C_{17}H_{16}O_9N_6 = [(CH_3)_2N$ $]_2CO$, aus dem Tetranitroderivat (Smp. 202°) und Di-ei 100° im Rohr dargestellt. Gelbe Kristalle, Smp. 234°. *om Dinitrobenzophenon*, $C_{15}H_{12}O_7N_2 = [(CH_3O)(NO_2)$ Dinitrodichlorbenzophenon und CH_3ONa, Kristalle, Smp. *ther*, $C_{17}H_{16}O_7N_2$, Kristalle, Smp. 132°. *Dioxydinitro-* $C_{13}H_8O_7N_2 = [(NO_2)(OH)C_6H_3]_2CO$, aus Dichlordinitro-und $NaCO_3$ in wäss. alkoh. Lsg. bereitet, bildet gelbe Kri-.72°. *Dimethyldiaminodinitrobenzophenon*, $C_{15}H_{14}O_5N_4$, e, Smp. 212°. *Tetramethyldiamidodinitrobenzophenon*, gelbe Kristalle, Smp. 150°. *Tr.*

Franz Kunckell. Über einige Nitrohalogen-benzophenone[1]). — Beim Erhitzen von 3,3'-Dibrom rauchender HNO_3 entsteht *3,3'-Dibromdinitrobenzophen* $= NO_2 . C_6H_3Br . CO . C_6H_3Br . (NO_2)$, blaßgelbe, de Bzl.), Smp. 209°. Mit wäss. NH_3 unter Zusatz von A. auf 130° erhitzt, gibt der Nitrokörper das *3-Brom-3'-c phenon*, $C_{13}H_8O_5N_3Br$, gelbe, glänzende Blättchen (au Wird das Keton $C_{13}H_6O_5N_2Br_2$ mit Piperidin im Roh steht *3,3'-Dipiperidinodinitrobenzophenon*, $C_{23}H_{26}O_5$ Nädelchen (aus A.), Smp. 190°. Beim Erhitzen von p- mit Brom und W. im Rohre auf 160° bildet sich 4 *phenon* (Smp. 130°), das, mit rauchender HNO_3 behan *bromdinitrobenzophenon*, $C_{13}H_6O_5N_2Br_2$, liefert. Gelbli Bzl.), Smp. 181°. Gibt mit NH_3 das *4-Amino-3'-bromd* $C_{13}H_8N_3O_5Br$ (gelbe Nädelchen, Smp. 240°), und n *4-Piperidino-3'-bromdinitrobenzophenon*, $C_{18}H_{16}O_5N_3Br$ Smp. 76° unter Zers.

Frederick Daniel Chattaway und William Isomere Veränderung von Diacylaniliden in Acylam wandlung der Dibenzoyltoluidine in die isomeren Ben benzophenone[2]). — Läßt man auf o-Toluidin 2 Moll. I 220 bis 230° reagieren, so wird das entstehende Di durch die bei dieser Rk. auftretende HCl in *Benzoyl- benzophenon*, $C_6H_5CO . C_6H_3(CH_3)NH . COC_6H_5$, un diese Verb. schwer rein zu fassen ist, wurde diese in de enthaltene Verb. durch Kochen mit alkoh. HCl verseif Äthylbenzoat wurden abgetrieben, der Rückstand durc W. von den teerigen Bestandteilen getrennt und das a Filtrat der Wasserdampfdest. unterworfen. Hierbei o-Toluidin, dann ein fast farbloses Destillat über, das werden aus mit H_2SO_4 angesäuertem W. gereinigt wurde *4-Amino-3-methylbenzophenon*, $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5CO$ bildet glänzende, fast farblose Prismen, Smp. 112°. verd. H_2SO_4 ein in glänzenden, farblosen Platten krista $2(C_{14}H_{13}ON)H_2SO_4$, das bei 105 bis 110° sich zu z *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{13}ON . HCl$, farblose, vierseitige Plat 220° unter Zers. Durch Einw. von Säurechlorid oder A sation mit Methyl- bzw. Äthylchlorkohlensäureester, schwach saurer Chlorkalklsg. auf die Base wurden f dargestellt. *Acetyl-4-amino-3-methylbenzophenon*, C_6H $NH . COCH_3$, glänzende abgeplattete Rhomben oder rh Smp. 175°. *Acetyl-4-chloramino-3-methylbenzophen* farblose, dünne Prismen, Smp. 110°. *Propionyl-4-ami phenon*, $C_{17}H_{17}O_2N$, farblose, seidenglänzende, nadel Smp. 128°. *Benzoyl-4-amino-3-methylbenzophenon*, C_{21} Prismen, Smp. 158°. *Methyl-4-benzoyl-2-meth* $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_3(CH_3)(COC_6H_5)NH . CO_2CH_3$, fa

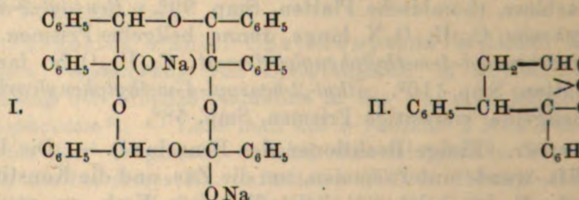
[1]) Ber. **37**, 3484—3486. — [2]) Chem. Soc. J. **85**, 58 1903, S. 1447.

. 107°. *Äthyl-4-benzoyl-2-methylphenylcarbamat*, $C_{17}H_{17}O_3N$. $C_6H_3(CH_3)NH.CO_2C_2H_5$, farblose Prismen, Smp. 88°. p-Toluidin mit 2 Moll. C_6H_5COCl im Ölbade auf 220 bis t das zunächst entstehende *Dibenzoyl-p-toluidin* in *Benzoyl-ethylbenzophenon*, $C_6H_5CO.C_6H_3(CH_3)NH.COC_6H_5$, über. Reaktionsmasse enthaltene Verb. wird durch längeres Er-A. und konz. HCl hydrolytisch gespalten und das hierbei *2-Amino-3-methylbenzophenon*, $C_{14}H_{13}ON$, mit Wasserdampf her Fl. abgetrieben. Die genannte Base kristallisiert in nzend gelben Nadeln (aus A.), Smp. 66°. *Chlorhydrat*, HCl, farblose, abgeflachte Prismen, die beim raschen Er-verden und bei 195 bis 197° unter Zers. schm. Von der n folgende Derivate dargestellt. *Acetyl-2-amino-3-methyl-*, $C_{16}H_{15}O_2N$, große, vierseitige, rhombische Platten, Smp. *l-2-chloramino-5-methylbenzophenon*, $C_{16}H_{14}O_2NCl$, farblose, latten, Smp. 116°. *Propionyl-2-amino-5-methylbenzophenon*, farblose, rhombische Platten, Smp. 99°. *Benzoyl-2-amino-ophenon*, $C_{21}H_{17}O_2N$, lange, dünne, hellgelbe Prismen, Smp. *yl-2-benzoyl-4-methylphenylcarbamat*, $C_{16}H_{15}O_3N$, farblose, Platten, Smp. 110°. *Äthyl-2-benzoyl-4-methylphenylcarbamat*, hellgelbe, vierseitige Prismen, Smp. 58°. *Tr.*

arner. Einige Reaktionen des Benzoins [1]). — Die Unter-Vfs. wurde unternommen, um die Zus. und die Konstitution pke [2]) beschriebenen kristallinischen Verb. zu ermitteln, er bei der Einw. von absolut alkoh. Benzoinlsg. und ei 25° erhielt. Ferner sollten quantitativ die Rkk. auf-en, die eintreten, wenn Benzoin mit Lsgg. von C_2H_5ONa in roz. und in absolutem A. reagiert. Als 1 Mol. sorgfältig ge-*enzoin* (Smp. 134°) in absolut alkoh. Lsg. bei 25° mit einer H_5ONa in absolutem A. stehen blieb, wurden lange weiße r *Verb.* $C_{42}H_{32}O_5Na_2$ erhalten. Unter dem Einflusse von t zerfällt diese Verb. in Benzoin, Benzoësäure und NaOH. lieser Spaltung und ihrer Analyse nimmt Vf. die Formel I nzoin mit einer Lsg. von C_2H_5ONa in 92%igem A. im 50 bis 160° erhitzt wurde, waren Äthylbenzoin, Hydro-ydrobenzoin nebst dimol. Anhydriden, Benzoësäure, Äthyl-und Benzylalkohol als Reaktionsprodd. entstanden. Bei n Versuchsreihe wurde Benzoin in A. (0,796) mit C_2H_5ONa adtemperatur 24 Stdn. erhitzt. Als Reaktionsprodd. traten zoin, Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin nebst ihren dimol. Benzoësäure, Benzilsäure, Äthylbenzilsäure, Benzylalkohol rahydrofurfuranderivat. In dieser zweiten Versuchsreihe ächst gebildete Verb. $C_{42}H_{32}O_5Na_2$ mit A. und W. unter von C_2H_5ONa reagiert, um Hydrobenzoin, Benzilbenzoin ehyd zu bilden, Benzilbenzoin liefert hierauf mit A. Äthyl-Benzoin und Benzaldehyd, das Gemisch von Benzoin, Benz-Acetaldehyd gibt mit C_2H_5ONa das Tetrahydrofurfuran-

. Chem. J. 32, 583—606. — [2]) Ber. 21, 1335; vgl. JB. f. 1888,

derivat, während schließlich Benzaldehyd durch den Lu Benzoësäure oxydiert wird. Eine dritte Versuchsreihe, be in A. (0,796) mit C_2H_5ONa in A. stehen blieb und dann masse unter Einleiten von O bei Wasserbadtemperatur 2 wurde, ergab als Reaktionsprodd. Benzaldehyd, Benzoësäu und das Tetrahydrofurfuranderivat. Das von Jena un beschriebene *Äthylbenzoin* hat sich nach den Versuchen d Gemisch von Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin nebst dimo erwiesen. Ferner ist das von den genannten Autoren bes *desoxybenzoinpinakon* ein Gemisch von Äthylbenzoin, Is und dimol. Anhydrid. Das von verschiedenen Forschern *Äthyldibenzoin* ist α-Benzoyl-α-phenyl-α'-oxy-β-phe furfuran; ferner ist die von Jena und Limpricht an $C_{28}H_{24}O$ das dimol. Anhydrid des Isohydrobenzoins in u Das in der zweiten Versuchsreihe erwähnte Furfurand *α-Benzoyl-α-phenyl-α'-oxy-β-phenyltetrahydrofurfuran*,



Kristalle, Smp. 195°, unl. in wäss. Lsgg. von Na_2CO_3, und $Ba(OH)_2$, l. in alkoh. Lsgg. dieser Substanzen. Konz. es gelb, in der Wärme dunkelrot. Verd. alkoh. Lsgg. ge tiefrote Färbung. CrO_3 oxydiert zu Benzoësäure und C von A. und Luft wird die Verb. durch HCl teilweise in Zi ester und Benzil umgewandelt. Oxydation mit $KMnO_4$ Lsg. oder mit warmer HNO_3 (1,33) führt zum *β-Phenyl benzoylbutyrolacton*, $C_{26}H_{18}O_3$, Smp. 138,5°. *Acetat* von *phenyl-α'-oxy-β-phenyltetrahydrofurfuran*, $C_{25}H_{22}O_4$, bei Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten, große 145°. Schmelzen des Tetrahydrofurfuranderivates mit Benzoësäure, Zimtsäure und Essigsäure. Das Tetrahydrofu $C_{23}H_{20}O_3$ kann man synthetisch aus Benzoin und Zimtalde von C_2H_5ONa in absolutem A. erhalten. Als Nebenprod. bei 160 bis 161° schm. Verb.

Hermann Apitzsch. Zur Darstellung des Dibenzy Zur Darst. dieser Verb. empfiehlt Vf., phenylessigsaures Ca bis 160° 1 Stde. getrocknet ist, in einer nicht tubulierte Jenaer Glas mit vorgelegtem kurzen Luftkühler mittels brenners so lange zu erhitzen, bis teerige Prodd. übergehe aufgenommene Dest. wird mit Na_2SO_4 getrocknet und na des Ä. dreimal destilliert. Große farblose Kristalle, Sd 325°. Ausbeute 83 Proz.

---

[1]) Ber. 37, 1428—1429.

sch. Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und
enzylketon [1]). — Bei dieser Rk. entsteht neben alkaliunl.
ahrscheinlich dem Desaurin analog sind, ein alkaliunl.
od. $C_{18}H_{12}OS_3$, das den Charakter einer zweibasischen
$C_6H_5CH_2COCH_2 . C_6H_5 + 3 CS_2 + 4 KOH = C_{18}H_{10}OS_3K_2$
S_3. Vermutlich liegt in der genannten Säure ein 1-Keto-

4-thio-3,5-phendiol, (CO; C_6H_5—C, C—C_6H_5; HS—C, C—SH; CS), vor. *Säure*

rächtig rubinrote Kristalle (aus Chlf.), Smp. 165°. Die
siert mit 1 Mol. Ä., Bzl., Chlf. und Essigester aus den
sgg. *Salze*, $C_{18}H_{10}OS_3Na_2 + 2 C_2H_5OH$, schwach gelbe
$_{10}OS_3K_2 + 12 H_2O$, große, bernsteingelbe Kristalle,
$_3)_2$, $C_{18}H_{10}OS_3Ba + 10 H_2O$, große, hellgelbe, rhombisch-
ristalle. Dargestellt, aber nicht analysiert wurden die
Fe- und Pb-Salze. *Diäthyläther*, $C_{22}H_{20}OS_3$, Smp. 141,5
nzyläther, $C_{32}H_{24}OS_3$, prächtige, glasglänzende Prismen,
propyläther, $C_{24}H_{24}OS_3$, farblose Kristalle, Smp. 88°, *Di-*
$_{20}H_{16}OS_3$, Smp. 167°, *Dibenzoylester*, $C_{32}H_{20}O_3S_3$, gelbe
42°. Durch Belichtung in indifferenten Lösungsmitteln
e $C_{18}H_{12}OS_3$ entfärbt. Aus solchen belichteten Lsgg.
rch geeignete Fällungsmittel eine farblose, in der Kälte
, $C_{36}H_{22}OS_6$, vom Smp. 278° ausfällen, die beim Kochen
eder in die orangerote Verb. vom Smp. 165° übergeht.
mit alkoh. KOH oder alkoh. HCl im Rohr auf 300° er-
e $C_{18}H_{12}OS_3$ keine Spaltung. Ein Oxim oder Hydrazon
er Säure nicht bereiten. Bei der Reduktion der Säure mit
Eisessig verliert sie 2 At. S und liefert farblose Nädel-
b. $C_{18}H_{16}OS$ vom Smp. 136,5°. Eine vollständige Ent-
rch Zinkstaubdest. oder Einw. von HJ gelang nicht. *Tr.*
Wieland. Beiträge zur Kenntnis aromatischer Ketone [2]).
Arbeit war, die aus gewissen Ketonen durch Einw. von
en Ketochloride durch Abspaltung von HCl in Allenverbb.
Diese Versuche führten jedoch nicht zum Ziele. Bei
$_5$ auf das *Dibenzylketon* entstand *1,3-Diphenyl-2-chlor-*
$_3Cl = C_6H_5 . CH_2 . CCl : CHC_6H_5$, hellgelbes Öl, Sdp. 240°
r Zers., Sdp.$_{12}$ 181°. Wird dieses Öl mit methylalkoh.
t, so entsteht in äußerst geringer Ausbeute ein *Kohlen-*
H_{12}, weißes, sehr voluminöses Pulver, Smp. 121,5°. Die
ferner Darst. und Beschreibung des bisher unbekannten
nzylketons, $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5C(NOH) . CO . C(NOH)$
liche Blättchen (aus Chlf.), Smp. 133,5°. Die Konden-
enzylketon mit Zimtaldehyd, die in Ggw. von einigen
lamin eintrat, scheint zum *Triphenylcyklohexenon*:

$C_{24}H_{20}O = C_6H_5—C—CO—CH—C_6H_5$ (‖ / |) $CH—CH_2—CH—C_6H_5$

1599—1610. — [2]) Daselbst, S. 1142—1148.

zu führen, farblose Kristalle, Smp. 181 bis 191° unt
alkoh. Suspension bei der Behandlung mit Sn und H
Verb. $C_{24}H_{20}O$, farblose Nadeln, Smp. 136°, verwa
Benzylidenacetophenon, $(C_{15}H_{12}O)_2$, erhält man, wenn
in möglichst wenig Essigsäureanhydrid, nach Zusatz v
mit Essigsäureanhydrid verd. H_2SO_4, im geschlosse
bleibt. Weiße, glänzende Nadeln, Smp. 134°, verm
keton der Truxillreihe.

Wilhelm Manchot und Paul Krische. Übe
von Schwefelammonium auf Ketone und die Umwa
pinakonen in Kohlenwasserstoffe[1]). — Vff. suchen
scheiden, ob Thiopinakone wirklich schon bekannt
wurden sie zur experimentellen Prüfung dieser Frage
von NH_4SH auf das aus Dibenzylketon dargestellte Di
basischen Prodd. zu einem S-haltigen Körper gelang
ein Dinitrodibenzylthioketon, $(NO_2.C_6H_4CH_2)_2CS$, od
$(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2CHSH$, darstellt. Das *p-Dinitrodibenz*
$= (NO_2.C_6H_4.CH_2)_2CO$, wurde erhalten durch allm
von Dibenzylketon in rauchende, gut gekühlte HNO_3
Kristalle, welche die Form eines Kürbiskernes zeigen
beim ½stündigen Kochen mit HNO_3(1,4) p-Nitro
Keton gibt mit alkoh. KOH eine prachtvolle rote
$C_{15}H_{13}O_5N_3$, gelbliche, feine, glänzende Nadeln, Sm
hydrazon, $C_{21}H_{18}O_4N_4$, schöne, glänzend weiße Nadeln
man auf Dinitrodibenzylketon alkoh. $(NH_4)_2S$ in de
so gelangt man zu einer *Verb.* $C_{15}H_{12}O_4N_2S$ oder
fächerförmig, oft büschelig angeordnete, wasserhelle
137° bildet und entweder ein Dinitrodibenzylthiopin
$.CHS)_2$, oder ein Dinitrodibenzylthioketon, $(NO_2.C_6$
ein entsprechendes Mercaptan darstellt. Als Vff. das
alkoh. $(NH_4)_2S$ behandelten, gelangten sie vermutlich
thiopinakon, $C_{30}H_{30}S_2 = (C_6H_5CH_2)_2CSH.CSH(C$
wasserhelle Nadeln (aus wäss. A.), Smp. 117°. Einw.
Acetophenon führt zum *Diphenyldimethylthiopinakon*,
$(CH_3)C.SH.CSH.(C_6H_5)(CH_3)$, wenn man das Reakti
(Sdp.$_{15}$ 190 bis 200°). Aus wäss. A. erhält man die
schönen, silberglänzenden Kristallschuppen vom Smp
Eigenschaften stimmt sie mit dem von Engler als
C_8H_8S, bezeichneten Prod. überein. Ein solches Th
die erhaltene Verb. nicht sein, da Baumann und Fr
blaues Öl beschreiben, sie ist aber auch kein Thi
Laubenheimersche Thiophenrk. nicht gibt. Da aus
alkoh. $(NH_4)_2S$ verschiedene, bereits bekannte Prodd.
so beschreiben Vff. auch die Versuchsbedingungen,
verschiedenen Körper erhalten werden können. Nach
das von Engler beschriebene Reaktionsprod. von (N
phenon nicht als Disulfidverb., sondern als *Tetra*
$C_{26}H_{22}S_2$, anzusehen. Das *Diphenylenketon* (Fluor

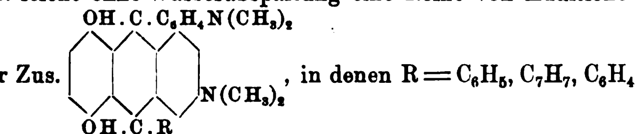
[1]) Ann. Chem. 337, 170—204.

S bei hinreichender Verdünnung und reichlichem Über- $_4)_2$S in *Bisdiphenylenthiopinakon*, $C_{26}H_{18}S_2$ (farblose, lange 165°), verwandelt. Einw. von $(NH_4)_2S$ auf *Diphenyl-* $H_5CH_2CH_2)_2CO$ (schweres, gelbliches Öl), liefert das *Tetra- hylthiopinakon*, $C_{34}H_{38}S_2$, weiße, zu Büscheln angeordnete , Smp. 112°. *Darst. von Kohlenwasserstoffen aus Thio-* Erhitzt man Tetrabenzylthiopinakon mit Kupferbronze, so Öl über, das nach der Rektifikation über Na bei 304° sd. und *yläthen*, $C_{30}H_{28}$, besteht. Dieses absorbiert Br und gibt ein Bromderivat. Beim Eintragen in rauchende HNO_3 bei — 4° *Tetranitroverb. des Tetrabenzyläthens*, $C_{30}H_{24}O_8N_4$ (weiße, Kristalle, Smp. 156°). Auch beim Erhitzen des genannten auf 180° entsteht Tetrabenzyläthen. Wird hingegen iopinakon mit Cu entschwefelt, so bildet sich, wie Engler wiesen, Tetraphenyläthan, während bloßes Erhitzen auf das *Tetraphenyläthan*, $C_{26}H_{20}$ (Smp. 224°), liefert. Letzeres sein Tetrabromsubstitut (Smp. 253°), sowie durch das hier- xydation gebildete Dibrombenzophenon (Smp. 174°) identi- en von Bisdiphenylenthiopinakon in A. mit Cu ergab *Di-* (Smp. 249°). Wird Bisdiphenylenthiopinakon mit Cu r für sich allein erhitzt, so erhält man einen höher schm., nd einen niedriger schm., orangeroten Kohlenwasserstoff. n. bei 203°, ist noch nicht eingehend genug untersucht, sich aber vom Dibiphenylenäthan. Der zweite, in der auftretende Kohlenwasserstoff ist *Diphenylenäthen*, $C_{14}H_{10}$

CH_2 (Smp. 104 bis 106°). Der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$

nalten, wenn man Fluoren mit Bleioxyd erhitzt. Bei der n $C_{14}H_{10}$ mit CrO_3 und Eisessig resultierte ein in gelblich- n bei 103° schm. Nadeln kristallisierender Körper (wahr- Chinon). In Chlf.-Lsg. mit Brom liefert $C_{14}H_{10}$ das $_4H_{10}Br_2$ (weiße Kristallnadeln, Smp. 158°). Mit alkoh. as Dibromid winzige rote Nadeln eines bromhaltigen, aber chen Prod. Leitet man $C_{14}H_{10}$ im H-Strom über Ni-Pulver, n *Fluoren* (Smp. 113°), das beim Erhitzen mit PbO wieder äthen übergeht. *Tr.*

ınd Stoehling. Über einige Derivate des Tetramethyl- loxanthranols [1]). — Nach Haller und Guyot [2]) bildet die). leicht ohne Wasserabspaltung eine Reihe von Additions-



r Zus. , in denen $R = C_6H_5, C_7H_7, C_6H_4$

kann. Analoge Versuche haben Vff. mit Anisol und Phenetol Kondensiert man Tetramethyldiamidophenyloxanthranol mit v. von H_2SO_4 und fällt das Reaktionsprod. als $ZnCl_2$-Salz

---

rend. **138**, 211—213. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1456.

(orangerot), so erhält man, wenn man hieraus die Bas
Methoden isoliert, die *Verb.* $C_{31}H_{32}O_3N_2$ (Konstitution
analog, R = $C_6H_4OCH_3$). Dieselbe bildet ein weißes
Bzl.), Smp. 176°. Mit Hydroxylamin bzw. Phenylh
sich diese Verb., indem in dem einen Falle die beide
NOH, im anderen Falle durch $N.NHC_6H_5$ ersetzt
genannte Verb. bildet weiße, bei 203° schm. Kristal
Kristalle vom Smp. 213°. Analoge Versuche von T
phenyloxanthranol mit Phenetol lieferten die *Base*,
Kristalle, Smp. 175°), das $ZnCl_2$-Salz ist rotbraun
schm. bei 199°. Kondensationsprod. mit Hydroxylar
schm. Kristalle, dasjenige mit Phenylhydrazin schm.

C. Liebermann, A. Glawe und S. Lindenba
oxanthranole [1]). — Durch Einleiten von HCl in d
Lsg. des Phenyloxanthranols läßt sich *Phenylanthro*
= $CO(C_6H_4)_2.C.C_6H_5Cl$ (schöne, farblose Nadeln,
bereiten. Analog erhält man mit HBr *Phenylanthro*
farblose Nädelchen, Smp. 145 bis 147°. *Phenyla*
$C_{27}H_{21}ON = CO(C_6H_4)_2.C(C_6H_5)NH.C_7H_7$, aus
p-Toluidin in Bzl.-Lsg. dargestellt. Krusten hellge
Smp. 174 bis 178° unter Zers. Auf gefrittetem P
die farblose Bzl.-Lsg. tief reinblau, beim Verduns
schwindet die Farbe wieder und kehrt beim Anfeuc
liche Alkylanthronchloride reagieren gegen Metalle.
eine Bzl.-Lsg. vom Phenylanthronchlorid mehrere T
rend trockener O durch die Fl. geht, so gelangt m
freien, bei 219° schm. *Verb.* $(C_{20}H_{13}O_2)_2$. Ein ähn
Luftabschluß ausgeführt, lieferte ein chlorfreies, za
das ungefähr einer *Verb.* $C_{40}H_{26}O_3$ entsprach. Ein
Phenylanthranolperjodid, $C_{40}H_{30}O_2J_5 = (C_{20}H_{14}O.$
wenn man HJ in die Bzl.-Lsg. des Phenyloxanthra
Phenylanthranol und Jod allein bildet sich diese Ve
in Ggw. von HJ. Schöne, jodähnliche Kristallblätter
jodverb. erhält man beim Einleiten von HJ in ein
chinon in Bzl. *Anthranoldijodid*, $C_{14}H_{10}OJ_2$, entste
gießen von konz. Bzl.-Lsgg., von Anthranol und Jo
Blätter. Bei Chrysazin erhält man mit HJ in Bz
durch A. zersetzliche Kristalle. Bei Chinizarin u
entstehen die Jodhydrate, bei Alizarin bildet sich
noch unbekannten Reduktionsstufe des Alizarins.

Archie Cecil Osborn Hann und Arthur Lap
die auf der Addition von CNH an Kohlenstoffver
Teil IV. Addition von Cyanwasserstoff an Benzylide
Fügt man zu der Lsg. von *Benzylidenacetophenon* i
berechnete Menge Eisessig und dann nach und
Schütteln eine wäss. Lsg. von CNK (2 Moll.), so
schuppige Kristalle, die, aus A. umkristallisiert, dünne

[1]) Ber. **37**, 3337—3343. — [2]) Chem. Soc. J. **85**, 13

-*α-phenylpropionitril*, $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5.CH(CN).CH_2$ p. 126 bis 127°), darstellen. Als Nebenprod. bei der Darst. Ketonitrils entstand eine wl. *Verb.* $C_{31}H_{23}ON$. Diese Sub- von Rupe und Schneider [1]) beschrieben worden. Vff. aß dieses Nebenprod. bei sehr hoher CNK-Konz. resultiert nzoyl-*α*-phenylpropionitril mit Benzylidenacetophenon und leibt. Die Darst. dieser Verb. gelingt, wenn man zur alkoh. nnten Nitrils Benzylidenacetophenon und einige Tropfen ibt. Man reinigt die kristallinisch sich abscheidende Verb. allisieren aus Nitrobenzol und dann aus Eisessig. Beim Er- n Smp. zers. sich die Verb., HCN wird entwickelt und ein tsteht, aus dem sich beim Abkühlen Kristalle abscheiden. Nitrils mit H_2SO_4 führt zur *β-Benzoyl-α-phenylpropion-* $)_3 = C_6H_5CH(COOH).CH_2.COC_6H_5$. Kleine glänzende . + P. Ä.), Smp. 152 bis 153°, die Säure löst sich in reiner nd wird durch H_2O wieder gefällt. *Hg*-Salz, weiß und isch, *Co*-Salz, rosa, amorph, *Ni*-Salz, grün, amorph. Die te *Anhydroverb. der β-Benzoyl-α-phenylpropionsäure*, p. 284 bis 286°), erhält man, wenn die Ketonsäure auf rhitzt wird oder wenn man das obige Ketonitril mehrere erd. H_2SO_4 erhitzt. Obgleich dieses Anhydrid mit einem Anhydrid isomer zu sein scheint, gelang es nicht, aus nm. Anhydrid die Benzoylphenylpropionsäure zu regene- Phenylhydrazin liefert Benzoylphenylpropionsäure in der itionsprod., für welches Anschütz und Montfort den ben, während Vff. nach dem Umkristallisieren dieser Verb. hol oder Essigäther den Smp. 112 bis 115° fanden. In igsaurer Lsg. geben die genannten Komponenten das bei schm. Triphenylpyridazinon. Zur Charakterisierung der rden folgende Derivate von der β-Benzoyl-α-phenyl- ergestellt. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{19}O_4N_3$, dünne, Smp. 188 bis 189°; *Semicarbazon*, $C_{17}H_{17}O_3N_3$, weißes solutem A.), Smp. 189 bis 191°; *Oxim*, $C_{16}H_{15}O_3N + C_6H_6$, sche Platten (aus Bzl.), Smp. 87°. Vff. haben die Einw. H_2SO_4 auf das Oxim untersucht und erhielten Anilin und nsäure, die von der Hydrolyse der Phenylsuccinanilsäure ztere entsteht durch Umlagerung aus dem Oxim. Die *säure*, $C_{10}H_{10}O_4$, zeigte den Smp. 166 bis 167°. Mit ärmt, liefert die Säure das *Anhydrid der Phenylbernstein-*, kleine Nadeln, Smp. 53 bis 54°. Da Bredt und Kallen nte Anhydrid den Smp. 150° angeben, so haben Vff. die nsäure synthetisch bereitet und aus der Säure auf zwei Wegen das Anhydrid dargestellt, für welches sich der 4° ergab. Beim Liegen verändert sich das Anhydrid längerem Liegen annähernd den Smp. der zugehörigen em Anhydrid wurde die *Phenylsuccinanilsäure*, COOH $_5).CONHC_6H_5$, dargestellt. Wird diese bei 170 bis 171° ber ihren Smp. erhitzt, so bildet sich *Phenylsuccinanil*,

---

960; vgl. JB. f. 1895, S. 1941.

$\begin{matrix} CH(C_6H_5) \\ \cdot \\ CH_2—CO \end{matrix} \!\!> N.C_6H_5$, flache Nadeln, Smp. 137 bis 1
bernsteinsäureanhydrid und p-Toluidin gewinnt man
succino-p-tolil, $C_{16}H_{15}ON$, glänzende, flache Nad
139°. Die ein asymmetrisches C-Atom enthaltende β
propionsäure wurde zur Zerlegung in ihre optischen
Chininsalz übergeführt und dieses aus Essigäther
fraktioniert kristallisiert. *d-β-Benzoyl-α-phenylpropi*
schöne Platten, Smp. 176 bis 178°, $[\alpha]_D + 157,3°$.
107 bis 110°. *l-β-Benzoyl-α-phenylpropionsäure*, $[\alpha]$

Edwin Roy Watson. Acetylenketone[1]). — Vf.
Verhalten des *Brombenzylidenacetophenons* studiert
Benzoylphenylacetylen zu bereiten. In wäss. Lsg.
Bromverb. ohne Einw., in fester Form angewandt,
entzogen, gleichzeitig trat aber folgender Zerfall
$.COC_6H_5 + 2KOH = C_6H_5C:CH + C_6H_5COOK +$
man auf sd. Benzylidenacetophenondibromid übersch
wirken, so erhält man unter Abspaltung von 1 M
benzylidenacetophenon. Einw. von Piperidin auf Br
phenon führt zum *Dipiperidinbenzylacetophenon*, C_{25}
$(NC_5H_{10})_2.CH_2.COC_6H_5$ oder $C_6H_5CH(NC_5H_{10}).CH$
feine, hellgelbe Nadeln, Smp. 156 bis 157°. Diese Verb. i
ein weißes, sehr hygroskopisches *Chlorhydrat*, $C_{25}H_3$
man unter vermindertem Druck die alkoh. Mutterla
von Piperidin auf Brombenzylidenacetophenon ein, so
tief rot gefärbte Oktaëder von *Piperidinbenzylidenace*
$= C_6H_5C(NC_5H_{10}):CH.COC_6H_5$, Smp. 99 bis 100°. Gi
unter vermindertem Druck nicht Piperidin und Ben
Kocht man Dipiperidinbenzylacetophenon mit verd.
neben Benzaldehyd und Piperidin ein öliges Prod.
von Brombenzylidenacetophenon in starkem alkoh. N
tieren NH_4Br, *Aminobenzylidenacetophenon*, $C_6H_5C($
sowie eine in feinen Nadeln kristallisierende, bei 15
stickstoffhaltige Verb., die noch nicht näher untersu
verliefen die Versuche, bei denen Vf. bromsubstituiert
mit Anilin, β-Naphtylamin, Pyridin und Chinolin zur
Da durch Einw. von Basen auf bromsubstituiert
sprechende Acetylenketone nicht bereitet werden k
die Friedel und Craftssche Ketonsynthese versu
dem von Stockhausen und Gattermann beschrieb
säurechlorid ausging. Da die von den genannten
dieses Chlorids gewählte Methode (Säure + PCl_5)
lieferte, so hat Vf. anstatt PCl_5 mit gutem Erfolg
Dieses Phenylpropiolylchlorid setzt sich, wie schon
gezeigt haben, mit Anisol in Ggw. von $AlCl_3$ um
phenylacetylen, $C_6H_5C\equiv C.CO.C_6H_4OCH_3$ (Prismen,
analog verlief die Einw. von C_6H_6 auf Phenylpropi

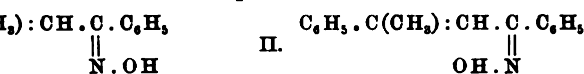
---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1319—1327.

ier ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{14}H_{12}$ (weiße Prismen, Smp. bis 260°), entstand. Zum Schluß beschreibt Vf. noch organischen Basen auf Methoxybenzoylphenylacetylen, n Nef und Moureu beschriebene Benzoylphenylacetylen. ınd Methoxybenzoylphenylacetylen entsteht *Piperidin-yren*, $C_{21}H_{23}O_2N = C_6H_5CH:C(NC_5H_{10}).CO.C_6H_4OCH_3$ $C_5H_{10}):CH.CO.C_6H_4OCH_3$, citronengelbe Nadeln, droxylamin und Methoxybenzoylphenylacetylen lieferten *oxyphenylisoxazol*, $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5.C:CH.C.C_6H_4.OCH_3$, (O——N) le, weiße Platten, Smp. 121°. Mischt man flüssig ge-phenylacetylen mit Anilin, so erhält man *Anilinbenzoyl-* $N = C_6H_5.C(NHC_6H_5):CH.COC_6H_5$ oder $C_6H_5CH:C$ $_6H_5$, gelbe Prismen, Smp. 103 bis 104°. Aus Benzoyl-ınd Phenylhydrazin bildet sich das *Phenylhydrazon des etylens*, $C_{21}H_{16}N_2 = C_6H_5.C{\equiv}C.C(:N.NHC_6H_5)C_6H_5$, np. 150°. *Tr.*

nckell. Über das 2'-Oxy-5'-acetaminobenzalaceto-Das *2'-Oxy-5'-acetaminobenzalacetophenon*, $C_{17}H_{15}O_3N$ $.C_6H_3(OH).CO.CH:CH.C_6H_5$, erhält man, wenn man etaminooxyacetophenon und NaOH in A. kräftig schüt-Vasserbade erwärmt und schließlich mit HCl ansäuert. mp. 190°. Gibt beim Acetylieren eine in langen, weißen ierende *Acetylverb.*, $C_{21}H_{19}O_5N$, vom Smp. 147°, die in ein bei 170° schm. Dibromid liefert. *Tr.*

nrich und A. Wirth. Über Stereoisomerie bei den onons (Diphenyl-1-methylpropenons-3 [2]). — Vff. fanden, saurer Lsg. Hydroxylamin auf Dypnon unter Bildung ıp. 134°) reagiert, während in alkalischer Lsg. eine bei trosoverb. entsteht. *Syn-Dypnonoxim*, $C_{16}H_{15}ON$ (I), onokline Kristalle, Smp. 134°.



, $C_{16}H_{15}ON$ (II), dünne, feine Nadeln, Smp. 78°. Die t leicht eine Acetylverb. und ein Urethan, nicht aber *Acetylverb. des Syn-Dypnonoxims*, $C_{18}H_{17}O_2N$, feine, ete Nädelchen, Smp. 74°. *Urethan der Syn-Verb.*, ıs Oxim und Phenylcyanat, schöne, weiße Kriställchen, 0° unter Zers. Reduktion des Syn-Oxims mit Na in sd. e zum *1,3-Diphenyl-3-methylallylamin*, $C_{16}H_{15}NH_2$, *rat*, *Pikrat* (Smp. 191°) und *Pt-Salz* (Smp. 198°) ana-Das Syn-Oxim lagert sich nach der Beckmannschen n das bei 121° schm. *Anilid der β-Methylzimtsäure*, Das Anti-Oxim konnte nicht in ein Anilid umgelagert *Tr.*

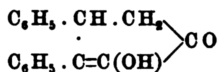
2826—2827. — [2]) Daselbst, S. 731—734; Wien. Akad. Ber.

Egide Terlinck. Untersuchungen über die von α-Isodypnopinakolin[1]). — Die von Gesché a zur Darst. des *Isodypnopinakolins* aus *Dypnon* hat V Er schüttelt eine konz., in der Wärme bereitete w dem gleichen Gewicht Dypnon, verflüssigt nach ein fest gewordene Reaktionsmasse bei Wasserbadwärme W. und kocht mit 3%iger alkoh. KOH 3 Stdn., um Homodypnopinakolin in die Isoverb. überzuführen 2 Tagen abgesaugten Kristalle wäscht man mit verd. das Reaktionsprod. aus Essigsäure oder angesäuert Abänderung der Versuchsbedingungen kann man pinakon bzw. den Kohlenwasserstoff, $C_{25}H_{22}$, erhalt *wasserstoff*, $C_{25}H_{22}$ (weiße, sehr leichte, glänzende, färbende Blättchen, Smp. 99°), erhält man auch, wen (100 g) mit pulverisiertem KOH (400 g) 10 Stdn. erhitzt und die mit heißem W. erschöpfte Reaktion behandelt. Aus Acetophenon erhielt Vf. das *α-Isody* er 200 g des ersteren mit fein pulverisiertem KO auf 50 bis 60° erhitzte, die Reaktionsmasse dann und das aus Essigsäure + Methylalkohol kristallisier alkoh. KOH kochte. Das bei genanntem Prozeß tretende isomere *Homodypnopinakolin* wird zum Ha bei 55° arbeitet. Durch Erhitzen von Isodypnopi haltigem A. wird ein Teil der Isoverb. in Homod gewandelt, ein Beweis, daß die oben genannte umkehrbar ist. Bei der Wasserentziehung des α- entstehen α- und *β-Isodypnopinakolen*, $C_{32}H_{24}$. Di hat Vf. systematisch studiert, indem er das Verhalte pinakolin gegen Eisessig-HCl, Eisessig-HBr, Eise CH_3COCl prüfte. Nach Ablauf einer genügend l wendung von HCl, rascher mit H_2SO_4, wird Isod ständig umgewandelt. Die Ausbeuten an α- und β Stärke der Säure abhängig. Eine schwache Säure beute an β-Verb. (Smp. 171°), ist die Säure stark, bil α-Verb. (Smp. 175,5°). Unter vermindertem Druc dypnopinakolin unzers. destillieren, unter gewöhnlic auch unter gewissen Vorsichtsmaßregeln destilliert wandlung der α- in die β-Verb. konnte durch Erwä werden. Wird α-Isodypnopinakolen mit KOH (geschn auf 220° erhitzt, so erhält man die *Verb.* $C_{32}H_{20}O$, Reduktionsversuche, sowie Einw. von H_2SO_4 führ pinakolen zu keinem Ergebnis. In essigsaurer L rauchende HNO_3 in eine *Verb.* $C_{32}H_{23}O_2N$ (gelbe benzol, Smp. 272°) übergeführt. Bei der Einw. vo CS_2-Lsg. von α-Isodypnopinakolen im Sonnenlicht e $C_{32}H_{23}Br$, fast weiße Nadeln, Smp. 199 bis 200°, man bei gleicher Behandlung im diffusen Licht eine schm. Tafeln kristallisierende *Verb.* $C_{32}H_{23}Br$. Bei E

[1]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 1049—1086.

saure Lsg. konnte ein einheitliches Prod. nicht erzielt werden. Mit ll. Br in CS_2-Lsg. entsteht eine *Verb.* $C_{32}H_{22}Br_2$, weiße, kubische alle, Smp. 182°. Bromiert man Isodypnopinakolen, indem man es, red. Fe gemischt, mit Brom behandelt, so glangt man zur *Verb.* $_{14}Br_{10}$, schöne, strohgelbe Tafeln, die sich im Licht violett färben. ation von Isodypnopinakolin in Essigsäure mit CrO_3 führt zu oësäure. *Tr.*

D. Vorländer und Heinrich von Liebig. Überführung des Dilacetons in Derivate des Diphenylcyklopentans [1]). — Nach Vorer und M. Schroedter gibt das *Ketoenol*, $C_{17}H_{14}O_2$, das durch . von Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 auf Dibenzalaceton ht, beim Kochen mit KOH Desoxybenzoin und 7-Methylstilben, $_4$. Die Vermutung, daß die beiden β-C-Atome des Dibenzalacetons bei dieser Rk. miteinander vereinigt haben, hat sich bestätigt. Bei ßigter Oxydation mit CrO_3 oder $KMnO_4$ geht das Ketoenol in *l* und *Desylessigsäure* über. Aus dem Verhalten des Ketoenols ßen Vff. für dieses auf folgende Konstitutionsformel:



Verb. ist isomer mit dem von Japp beschriebenen *Anhydraceton-*. Beide Verbb. sind Derivate desselben Kohlenwasserstoffringes assen sich durch Einw. von HJ in *Diphenylcyklopentan*, $C_{17}H_{18}$ 47°), verwandeln. Der als *7-Methylstilben* bezeichnete, bei obiger ung gebildete Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{14}$, ist neuerdings auch von es [2]), sowie auch von Hell [3]) in anderer Weise dargestellt worden. *Tr.*

F. Straus. Zur Kenntnis der Salzsäureadditionsprodukte des Dilacetons [4]). — Wie mit Säuren, so vermag Dibenzalaceton bei eidung hydroxylhaltiger Lösungsmittel auch mit Metallsalzen zu elverbb. zusammenzutreten, die den labilen Hydrochloriden sich an eite stellen. Im experimentellen Teil der Arbeit werden folgende . beschrieben. Ein *Additionsprod. von Dibenzalaceton und Queckchlorid*, ($C_{17}H_{14}O . HgCl_2 + C_4H_{10}OHgCl_2$), erhält man, wenn man ner heißen Lsg. von $HgCl_2$ in Ä. fein gepulvertes Keton löst. tvolle, tief gelbe, stark lichtbrechende Prismen, die keinen scharfen zeigen. NaCl-Lsg., Chlf., sowie Bzl. zers. die Verb. Dieses Prod. ag beim Überleiten von HCl unter Eiskühlung 1 Mol. HCl aufzuen unter tiefer Orangefärbung. Fügt man zur Lsg. von $HgCl_2$ Keton in Ä. mit HCl gesättigten Ä., so resultieren nach mehrigem Stehen orangefarbene, derbe Nadeln von der Zus. $C_{17}H_{14}O . HgCl_2$. Auch $FeCl_3$ lagert sich in Ä.-Lsg. an das Keton an, es ht die *Verb.* ($C_{17}H_{14}O . FeCl_3$), feine, braune Nadeln mit grünem lächenschimmer, Smp. 163°. Aus alkoholfreiem Chlf. läßt sich Verb. umkristallisieren, A. zerlegt sie unter Bildung des Ketons. Eiskühlung nimmt die Verb. 1 Mol. HCl auf und liefert damit armінrote *Verb.* ($C_{17}H_{14}O . FeCl_3 + HCl$), die mit absolutem Ä.

[1]) Ber. 37, 1133—1134. — [2]) Ber. 35, 2648. — [3]) Ber. 37, 458. — selbst, S. 3277—3293.

derbe, orangegelbe Kristalle gibt. Versetzt man *r* *bishydrochlorid* mit einer Lsg. von $FeCl_3$ in HCl-ha das Hydrochlorid in Lsg. und die filtrierte Lsg. sc prachtvolle orangegelbe Prismen mit blauer Oberfläc gewonnene *Verb.* $C_{17}H_{14}O . HCl + FeCl_3$ enthält Kri sich dieselbe auch ohne diesen bereiten und bilde rotes, schweres Kristallpulver. Aus rotem Dibenzala und $PtCl_4$ wurde die *Verb.* $[C_{17}H_{14}O]_2H_2PtCl_6$ + Ä. bildet carminrote, stark glänzende Prismen, die du bildung des Ketons zerlegt werden. Auch eine *Verb* $+ 2 C_4H_{10}O$ (feine Prismen von etwas gelberer N gestellt. Aus Dibenzalaceton, dessen äth. Lsg. m vermischt wurde, erhielt Vf. ein *Monohydrochlorid* $C_{17}H_{14}O . HCl$, feine, leuchtend gelbe Nadeln. Die Bi chlorids ist von der Konz. abhängig. Setzt man das chlorid längere Zeit einem trockenen HCl-Strome schließlich ein orangefarbenes *Bishydrochlorid*, $C_{17}H$ man die äth. wäss. Lsg. des Ketons in überschüss $PtCl_4$-Lsg., so erhält man prachtvoll ziegelrote $(C_{17}H_{14}O)_2H_2PtCl_6 + 2$ aq. Analog wurde die *V* $. FeCl_3 + 1$ aq. erhalten. Prachtvolle Blätter v Helianthins. Das Verhalten des farblosen Hydrochl stand zeigte, daß es selbst zur Bildung labiler HCl-A befähigt ist. Eine äth. Lsg. des farblosen Hydrochl äth. $FeCl_3$-Lsg. rotgelbe Prismen; $HgCl_2$, Hydroch liefern rotorange gefärbte Nädelchen der *Verb.* C_{17} Smp. 130°.

D. Vorländer und C. Siebert. Über die A an α,β-ungesättigte Ketone[1]). — Aus dem früher[2]) hydrobromid 2 B des Dibenzalacetons haben Vff. ein dargestellt, so daß jetzt 2 isomere Monohydrobromid B weiß) und 2 isomere Bishydrobromide (2 A rot un sind. *Dibenzalacetonbishydrobromid 2 B*, $C_{17}H_{14}O$. weiße Kristalle bzw. kleine, vierseitige Täfelchen. Reagenzien, von denen sich C_2H_5ONa am besten be die Darst. des *Dibenzalacetonmonohydrobromids B*, C_1 glänzende, dünne Blätter), doch bereitet die Trennu prodd. einige Schwierigkeit. Das Monohydrobromid trockenen HBr auf und geht in das Bishydrobrom man auf die in Bzl. oder Ä. gelösten Hydrobromide HBr einwirken, so erhält man beim Abdunsten de im Vakuumexsiccator Mischungen von Dibenzala bromiden B. Bei Einw. von Br auf die Hydrobrom stehen, je nach der Brommenge, das über 200° s das noch unbekannte *Tribromdibenzylaceton*, $C_{17}H_{15}O$ $. CH_2 . CO . CHBr . CHBr . C_6H_5$, lange, weiße Nadeln, Das bei 163° schm. Dibromid des Dibenzalacetons, $. CHBr . CHBr . C_6H_5$, bleibt beim Überleiten von t

---

[1]) Ber. 37, 3364—3370. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1

Eisessiglsg. wird das Dibromid durch HBr in das bei ibromid verwandelt. Der Versuch, aus *Anisalbenzalaceton* ›fende Hydrobromierung ein gemischtes Hydrobromid AB elang nicht. Zum Schluß spricht Vf. noch über die gefärbten onsprodd. der $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone. *Tr.*

aeyer und Victor Villiger. Dibenzalaceton und Tri-[1]). — Von dem früher beschriebenen sauerstofffreien An-minotriphenylcarbinols haben Vff. jetzt nachgewiesen, daß elte Mol.-Formel besitzt, und es lag der Gedanke nahe, daß um ein Polymeres des Imids des Diphenylchinomethans, I_3 : NH, handeln könne. Vff. haben nun versucht, eine b. darzustellen. Als sie zu diesem Zwecke phenyliertes nyl unter denselben Umständen behandelten, unter denen ylierte die farblose dimol. Verb. lieferte, entstand hier eine mol. Iminoverb. *I. Derivate des p-Aminotriphenylcarbinols.* s p-Aminotriphenylcarbinols haben Vff. zunächst das Kon-l. von p-Nitrobenzaldehyd mit Bzl., d. h. das p-Nitrotri- mit Sn und HCl unter Alkoholzusatz red. und die rohe est. im Vakuum gereinigt. $Sdp._{12}$ 248°, farbloser Sirup. *notriphenylmethan*, Smp. 166 bis 167° (frühere Angaben untereinander ab). Aus der Acetylverb. wurde durch binol und aus diesem durch Abspalten der Acetylgruppe gewonnen, deren äth. Lsg., auf HCl geschichtet, das *salz-otriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{17}ON.HCl$, liefert. Dasselbe bildet oige Blätter. Zers. sich beim Erhitzen. *Salzsaures p-Amino-olchlorid*, $C_{19}H_{17}NCl_2$, wird erhalten, wenn man salzsaures nol mit Ä. übergießt und mit HCl sättigt. Weiße, ver-die mit A. das Chlorhydrat vom p-Aminotriphenylcarbinol-geben scheinen und beim Erhitzen im H-Strom bei 100° sauerstofffreie Farbsalz, $C_{19}H_{16}NCl$, liefern. Ein rotes *Aminotriphenylcarbinols*, $C_{19}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$, d. h. ein base, entsteht aus dem Carbinol und alkoh. Pikrinsäure in oder aus dem Anhydrocarbinol, wenn man dieses in verd. einer Bzl.-Lsg. von Pikrinsäure versetzt. Gibt mit NH_3 das Anhydrocarbinol. Ein anderes pikrinsaures Amino-nol erhält man in orangefarbigen Blättchen (ll. in A.), Bzl.-Lsg. des Aminocarbinols allmählich zu einer Bzl.-Lsg. re fügt. Gibt mit Pyridin das Aminocarbinol zurück. wasserfreies *Rhodanid* (rotes Öl) erhält man, wenn man alzsaurem p-Aminotriphenylcarbinol mit $CNSNH_4$ versetzt arbinol mit wäss. CNSH verreibt. *Salzsaures p-Aminotri-rhodanid*, $C_{20}H_{17}N_2ClS = (C_6H_5)_2.C(SCN)(C_6H_4NH_2.HCl)$, n farblosen Nadeln, wenn man zur Lsg. von salzsaurem enylcarbinol und $CNSNH_4$ in 90%igem A. HCl gibt. er Kristallpyridinverb. erhält man die *Anhydroverb. des nylcarbinols*, $(C_{19}H_{15}N)_2 + 3\,C_5H_5N$, wenn man die sauer-e des p-Aminotriphenylcarbinols, am besten das Pikrat, handelt. Die Mol.-Best. ergab, daß das dimol. Polymere

, 597—612.

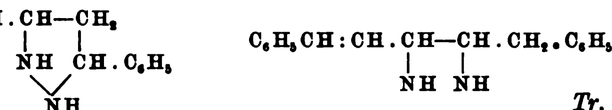
des einfachen Anhydroaminotriphenylcarbinols vorliegt.
färbten Rhodanid oder benzolsulfinsauren Salz des Ami
mere Verb. suchten Vff. zu bekommen, indem sie in p-Nitr
die OH-Gruppe durch den Rest der Rhodanwasserstoff
Benzolsulfinsäure ersetzten und die NO_2-Gruppe hierauf
such gelang jedoch nicht. Die Darst. von p-Nitrotripheny
Oxydation des entsprechenden Methanderivates führt zu
Prod. Das von Baeyer und Tschacher als Nitrotr
beschriebene Prod. scheint annähernd reines p-Nitrobenzo
zu sein. Es wurde deshalb Nitrodiphenylmethan in p-Nit
dieses mit PCl_5 in *p-Nitrobenzophenonchlorid*, $C_{13}H_9O_2$
gelbliche, rhombische Blätter, Smp. 56 bis 57°), überge
dem Chlorid und Bzl. vermittelst $AlCl_3$ das *p-Nitrotriphenyl*
$C_{19}H_{14}O_2NCl$, dargestellt. Letzteres bildet fast farb
Prismen (aus Ligroin), Smp. 92 bis 93°, und gibt beim
verd. NaOH das *p-Nitrotriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{15}O_3N$,
(aus Ligroin), Smp. 97 bis 98°, die leicht durch Redukti
triphenylcarbinol überführbar sind. *p-Nitrotriphenylca*
$C_{20}H_{14}O_2N_2S$, entsteht aus p-Nitrotriphenylcarbinolchlorid
lange Nadeln (aus A.), Smp. 114 bis 115°, die bei der
Aminotriphenylcarbinol liefern. Aus benzolsulfinsaurem N
triphenylcarbinolchlorid entsteht *p-Nitrotriphenylmet*
$C_{25}H_{19}O_4NS$, rhombische Blätter (aus Eisessig), Smp. 16
Darst. von phenyliertem p-Aminotriphenylcarbinol ersetzt
p-anisyldiphenylcarbinol den OH-Rest durch NHC_6H_5
das gebildete Anisyldiphenylcarbinolanilid mit Benzoësäu
p-anisylcarbinolanilid, $C_{26}H_{23}ON = CH_3O.C_6H_4.C(C_6$
erhält man aus Diphenylanisylcarbinolchlorid und Anil
Warzenförmig verwachsene Täfelchen (aus Ä.), Smp. 138
selben gehen mit Benzoësäure in das *Phenylimid des 7,7-*
methans, $C_{25}H_{19}N = (C_6H_5)_2C:C_6H_4:NC_6H_5$, über. I
wird über das Pikrat und Sulfat gereinigt und bildet ro
vereinigte schiefwinkelige Prismen (aus Ä.), Smp. 133 bi
dem Phenylimid entsteht noch öliges *p-Anilidotriphenyl*
selbe bildet sich auch aus dem Phenylimid, wenn man d
mit HCl-haltigem W. schüttelt. *Pikrat des Diphenylchin*
imids, $C_{31}H_{22}O_7N_4 + {}^1/_2\,C_6H_6$, schwarzviolette, flache Na
Chlorhydrat des Diphenylchinomethanphenylimids, $C_{25}H$
Blättchen. Mit CH_3OH gibt das Phenylimid das Addi
p-Anilidotriphenylcarbinolmethyläther, $C_{26}H_{23}ON$, fa
Smp. 127°.

C. Minunni und R. Ciusa. Reduktion des α-Dibe
oxylaminoxims[1]). — Das α-Dibenzalacetonhydroxylami
sich als Hauptprod. neben der β-Verb. bei der Einw. von
chlorhydrat in Ggw. von Natriumacetat aus Dibenzalacet
den beiden Formeln $C_6H_5.CH(NH.OH).CH_2.C(NOH).$
oder $C_6H_5.CH_2.CH(NH.OH).C(NOH).CH:CH.C_6H$
Um die Frage nach der Konstitution dieser Verb. zu ents

---

[1]) Gazz. chim. ital. 34, II, 373—376.

n sd. Amylalkohol mit Na red. Sobald das Metall sich cht löst, läßt man erkalten, filtriert, verd. mit W., säuert e an, treibt mit Wasserdampf den Amylalkohol ab, ent-ten Reste dieses A. durch Ausäthern und macht hierauf lisch. Man erhält so eine ölige Substanz, deren durch HCl in die äth. Lsg. bereitetes *Chlorhydrat* ein weißes Das *Pt-Salz*, $(C_{17}H_{18}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, bildet ein gelbes, Pulver. *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{17}N_2 . COC_6H_5$, weiße Nädel- Smp. 209 bis 210°. Die durch Reduktion entstandene N_2, kann nun entweder ein Pyrazolidin oder ein Hydrazo-d müßte dann einer der beiden Formeln entsprechen:

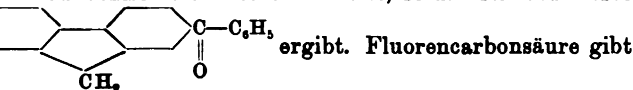


Tr.

er. Bemerkung zu einer Mitteilung von C. Graebe über enaphten. Prioritätsreklamation [1]). — Bezugnehmend auf g von Graebe über die Konstitution des Acenaphtens und ure teilt Vf. mit, daß er in seiner Dissertation die Eigen-genannten Verb. ohne Angabe der Konstitution beschrieben Einzelheiten dieser Mitteilung nicht in den Handbüchern nd, so will Vf. dieselben nachträglich noch publizieren. ch hierbei in der Hauptsache um eine Abänderung der ftsschen Methode, die rascher und günstiger als das alte zuführen ist und nach der *Benzoylreten*, zwei *Benzoyl*-ei *Benzoylphenanthrene*, *Benzoylfluoren*, *Benzoylacenaphten*, usw. dargestellt wurden. Zur Darst. des Benzoylacenaph-ie Verb., die beim Erhitzen von 1 Mol. C_6H_5COCl und sich bildet, in CS_2-Lsg. mit 1 Mol. Acenaphten erhitzt. so die kristallisierte *Doppelverb.* $C_6H_5CO . C_{12}H_9 . AlCl_3$ urze Nadeln, Smp. 140 bis 142°). Gibt beim Zers. mit W. *enaphten*, $C_{19}H_{14}O$, kleine, weiße Kristalle (aus Ligroin), aebe Smp. 101°). *Oxim*, $C_{19}H_{15}ON$, kleine, weiße, seide-deln, Smp. 175° (Graebe Smp. 185°). *Pikrat*, $C_{19}H_{14}O$ n heißer alkoh. Lsg. bereitet. Kleine, goldgelbe Nadeln,

Tr.

rtner. Über Benzoylfluoren und über Reten [2]). — Vf. Konstitution einer Verb. $C_{20}H_{14}O$, die er aus Fluoren, d $AlCl_3$ bereitet hatte, zu ermitteln, Nitrofluoren, welches Diphenylbindung in p-Stellung enthält, nach Sandmeyer umgewandelt. Die hieraus gebildete Fluorencarbonsäure lorid, das mit Bzl. und $AlCl_3$ ein *Benzoylfluoren* gab, das n Prod. vollkommen übereinstimmte, so daß sich für dieses



ergibt. Fluorencarbonsäure gibt

---

c. chim. [3] 31, 859—862. — [2]) Wien. Akad. Ber. 113, 78—87; ier, JB. f. 1903, S. 1456.

aber ferner bei der Oxydation eine Fluorenoncarbon jenigen identisch ist, welche Bamberger u. Hooker haben. Hieraus ergibt sich, daß eine der Seitenketten lung zur Diphenylbindung im Phenanthrenkern steht, C_3H_7 nicht, wie angenommen wurde, in p-Stellung können. *2-Cyanfluoren*, $C_{14}H_9N$. Zur Darst. desse 2-Nitrofluoren aus, red. dieses in alkoh. Lsg. mit Zn-S 2-Aminofluoren und verwandelt letzteres über das Fl chlorid mit $CuSO_4$ und CNK in die obige Cyanve hierbei eine Cu-Doppelverb., die sich erst oberhalb Ä.-A. gereinigte Cyanfluoren erhält man in Form ge Nädelchen. Erhitzt man das Cyanfluoren mit HCl (1, flasche 6 Stdn. auf 140 bis 150°, so entsteht die *Flu* Winzige Nädelchen, die oberhalb 260° unter teilweise *Ag-Salz*, $C_{14}H_9O_2Ag$, weißer, flockiger Niederschlag. *M* feine, weiße Nädelchen, Smp. 120°. Aus der Säure das Chlorid bereitet und dieses mit Bzl. und $AlCl_3$ (Smp. 126°) verwandelt. Die Oxydation von 2-Flu Eisessig mit Natriumpyrochromat ergab *Diphenyl* deren *Methylester*, $C_{13}H_7O.COOCH_3$, glitzernde gel Nädelchen bildet.

Di- und Triketone.

R. Stollé und W. Möring. Über die Kond hyden mit Diketohexamethylen[1]). — Läßt man HC Lsg. von p-Diketohexamethylen und Benzaldehyd ei man zum *Benzylhydrochinon*, $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5$ Dasselbe bildet schwach gefärbte, glänzende Blättch 105°, Sdp.$_{13}$ 230°, red. $AgNO_3$ in der Kälte, Fehl Erwärmen. Benzylhydrochinon läßt sich acetylieren Oxydation mit CrO_3 führt zum *Benzylchinon*, C_{13} flache Nädelchen, Smp. 43°. Aus Anisaldehyd und p-D entsteht *Anisylhydrochinon*, $C_{14}H_{14}O_3$, Smp. 126°, Sd *hydrochinondibenzoat*, $C_{28}H_{22}O_5$, weißes Pulver, Sn *chinon*, $C_{14}H_{12}O_3$, orangegelbe, glänzende Blättchen, Darst. des p-Diketohexamethylens aus Succinylobern steht als höher sd. Nebenprod. eine *Verb.* $C_{12}H_{14}O_3$ (die offenbar aus 2 Moll. p-Diketohexamethylen unter entstanden ist.

Ch. Moureu und M. Brachin. Kondensat ketonen mit Alkoholen und Phenolen[2]). — Infolge der der dreifachen Bindung lassen sich Acetylenketone von Alkoholen und Phenolen kondensieren. Die so g alkyl- und β-Oxyphenyläthylenketone sind Enolverb Säuren leicht unter Bildung von β-Diketonen hy *α-Äthoxy-ω-butyrylstyrol*, $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH.CO$

---

[1]) Ber. 37, 3486—3488. — [2]) Compt. rend. 139, 208

1,013, n_D^{20} 1,543. Gibt beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 *etophenon*, $C_6H_5.CO.CH_2CO.C_3H_7$, Smp. 137 bis 138°, 155°. Die Kondensation, welche zum Äthoxybutyryl- äßt sich erleichtern, wenn man zur Lsg. des Alkaliäthylats gibt. *α-Äthoxy-ω-propionylstyrol*, $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH$ tsteht aus C_2H_5ONa und Propionylphenylacetylen, $(C_6H_5$ $_5)$. Farblose, ölige Fl., Sdp.$_{18}$ 167 bis 170°, $D._0^{20}$ 0,972. rt zum *Propionylacetophenon*, $C_6H_5CO.CH_2.COC_2H_5$ s 155°). Die Kondensation von Acetylenketonen mit Na- schieht in der Wärme in Ggw. eines großen Phenolüber- jedwedes Lösungsmittel. *α-Phenoxy-ω-butyrylstyrol*, $_5)$:CH.CO.C_3H_7, farbloses Öl, Sdp.$_{11}$ 206 bis 209°, Prismen (aus P.Ä.), Smp. 55°. Gibt bei der Hydrolyse *etophenon*. *α-Guajakoxy-ω-propionylstyrol*, $C_6H_5.C$ $)$:CH.CO.C_2H_5, aus Guajacol und Propionylphenyl- et. Weiße Prismen, Smp. 76 bis 77°, Sdp.$_{17}$ 231°. Bei entsteht *Propionylacetophenon*. *Tr.*

ow. Über Desmotropie halogensubstituierter saurer pen in der Diketohydrindenreihe [1]). — Bezugnehmend auf on Rich. Willstätter und Valentin Hottenroth [2]) nhalt seiner früheren Arbeit über bromierte und jodierte enderivate, deren experimenteller Teil schon früher [3]) mit- an. Bei den Bromsubstitutionsprodd. der Diketohydrinden- Br an Stelle eines durch Metall ersetzbaren H-Atomes giert die Verb., als ob die Substitution in der Enolform hätte; tritt Chlor ein, so reagiert die Verb., als ob die der Ketoform erfolgt wäre. *Tr.*

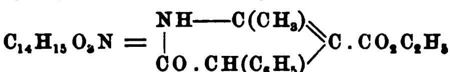
d Ruhemann und Edwin Roy Watson. Die Ein- organischen Basen auf olefinische Ketonverbindungen [4]). ere Versuche haben Vff. gezeigt, daß bei der genannten Additionsprodd. entstehen, die dann meist eine Verände- Vff. haben ihre früheren Versuche fortgesetzt und dabei weder o-Toluidin, α-Naphtylamin noch Tetrahydro- enzylidenacetylaceton reagieren. Mischt man p-Toluidin *acetylaceton* für sich oder in alkoh. Lsg. und läßt längere o erhält man *β-p-Toluidinbenzylacetylaceton*, $C_{19}H_{21}O_2N$ H.C_6H_4.CH_3)(CH)$(COCH_3)_2$, farblose Nadeln, Smp. 96°. Dest. unter vermindertem Druck unter Abspaltung von n *Benzyliden-p-toluidin*, $C_{14}H_{13}N$, über. Analog der rhält man mit m-Toluidin das *β-m-Toluidinbenzylacetyl-* O_2N, farblose Nadeln, Smp. 99 bis 100°. Mit m-Chlor- das Diketon in alkoh. Lsg. *β-m-Chloranilinbenzylacetyl-* $O_2NCl = C_6H_5CH(NH.C_6H_4Cl)(CH)(COCH_3)_2$, farblose, , Smp. 93 bis 94°. *β-p-Chloranilinbenzylacetylaceton*, farblose Prismen, Smp. 99°. Aus β-Naphtylamin und entsteht *ββ-Naphtylaminbenzylacetylaceton*, $C_{22}H_{21}O_2N$ $NHC_{10}H_7)$(CH)$(COCH_3)_2$, farblose Nadeln, Smp. 114°.

, 1787—1790. — [2]) Daselbst, S. 1775. — [3]) Ber. **34**, 2145. — . **85**, 1170—1181; Chem. News **90**, 182.

Ebenso wie das Additionsprod. von Phenylhydrazin u
acetylaceton nicht isoliert werden kann, sondern nur
prodd. Acetylaceton und Benzaldehydphenylhydrazon lie
auch das Additionsprod. von Benzidin und Keton in *D*
zidin, $C_{26}H_{20}N_2 = (C_6H_5CH:N.C_6H_4)_2$, gelbe Platten,
233°, und in Acetylaceton. Analog erhält man aus p-P
und Keton das *Dibenzyliden-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{16}N_2$ (
Smp. 138 bis 140°). Gibt man unter Eiskühlung fris
Piperidin zum Benzylidenacetylaceton, so erhält man *β*-
acetylaceton, $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5CH.(NC_5H_{10}).CH(CO$
Rhomboëder (aus P.Ä.), Smp. 93°. Trocken ist diese V
durch W. wird sie zers. In alkoh. Lsg. geben Piperidin u
acetylaceton das *Benzylidenbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$ (S
Mutterlauge enthält neben Piperidin den Benzaldehyd.
des Benzylidenbisacetylacetons geht diejenige der Verb. C_6
$.CH(COCH_3)_2$ voraus, die in Ggw. von W. in obige Prod
Tetrahydrochinolin, das mit Benzylidenacetylaceton kein
bildet, führt auch bei wochenlangem Stehen nicht zu ein
von genanntem Keton mit Acetylaceton. Diäthylamin
zylidenacetylaceton ein öliges Additionsprod., das durc
mit A. das Benzylidenbisacetylaceton liefert. Beim Misch
mit Benzylidenacetessigsäureäthylester entsteht *β-Anilin*
säureäthylester, $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5CH(NHC_6H_5).CH(CO$
farblose, seidenglänzende Nadeln (aus P.Ä.), Smp. 105
mindertem Druck destilliert, gibt die Verb. Acetessigest
lidenanilin. *β-o-Toluidinbenzylacetessigsäureäthylester*, C_{20}
lose Prismen (aus P.Ä.), Smp. 89 bis 90°. Gibt bei der
Acetessigester und Benzyliden-o-toluidin, andererseits o
Benzylidenacetessigester. Destilliert man unter vermin
so geht erst o-Toluidinbenzylacetessigsäureäthylester, Acet
o-Toluidin über, dann erhält man ein gelbes Öl ($Sdp._{15}$
das ein Gemisch äquivalenter Mengen von Benzyliden-
Benzylidenacetessigsäureäthylester darstellt. Piperidin sc
zylidenacetessigsäureäthylester ein viscoses Additionsprod.
durch Feuchtigkeit unter Bildung von Benzylidenbisacete
ester (Smp. 152 bis 153°) zerlegt wird. o-Toluidin
benzylidenacetessigsäureäthylester geben ein wenig best
tionsprod., das in Acetessigester und *m-Nitrobenzyli*
$C_{14}H_{12}O_2N_2 = NO_2.C_6H_4C.CH:N.C_6H_4H_3$ (gelb
men, Smp. 78 bis 79°), zerfällt. Das *Phenylhydrazon*
lidenaceton, $C_{23}H_{20}N_2 = (C_6H_5CH:CH)_2.C:N.NH$
Nadeln, Smp. 152 bis 153°), erhält man beim Zufügen v
azin zu einer sd. Lsg. von Dibenzylidenaceton. Übersc
NH_3 löst das Dibenzylidenaceton allmählich und liefert
Substanzen eine *Verb.* $C_{34}H_{35}N_3$, farblose Nadeln, Smp. 1
Läßt man auf *Benzylidenacetondibromid* alkoh. KOH rea
zunächst nur 1 Mol. HBr entzogen, beim Erhitzen bei
peratur entsteht schließlich ein noch stark bromhaltiges
bis 169°), das nur annähernd einem *Äthylester des Benzo*
$C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5.C(OC_2H_5):CH.COCH_3$, entspricht

…phenondibromid mit überschüssigem alkoh. NH_3 2 Wochen …so erhält man *Aminobenzylidenacetophenon*, $C_{15}H_{13}ON$ …H_2) : CH . COC_6H_5, fast farblose Nadeln, Smp. 97°. *Tr.*

…d Ruhemann. Olefin-Ketonverbindungen[1]). — Da …Taylor für das Reaktionsprod. aus *Benzylidenacetessig-*…n den Smp. 78° angeben, während Vf. hierfür den Smp. …hatte, so hat Vf. diesen Versuch wiederholt, ohne jedoch …chm. Körper zu erhalten. Der Smp. 105° erhöhte sich …derholtes Umkristallisieren auf 106 bis 107°. *Einw. von* …*in-Ketonverbb.* Während CNH für sich oder in wäss. …*ylidenacetylaceton* nicht reagiert, erhält man bei Einw. …ss. CNK-Lsg. auf die Lsg. des Ketons in A. das Salz …$(COCH_3):C(CH_3)OK$. Hieraus fällt auf Zusatz von … *Cyanbenzylacetylaceton*, $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5.CH(CN)$ … in Form von farblosen Nadeln aus, die nach dem Um-…bei 127 bis 128° schm. In wäss. KOH ist das Nitril …Lsg. liefert beim Erwärmen auf dem Wasserbade das …*pionamid*, $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5CH(CONH_2)CH_2.COCH_3$, … die bei 236° unter Zers. schm. Beim mehrstündigen …mids mit Alkali entsteht die *Acetylphenylpropionsäure*, …$_6H_5.CH(COOH).CH_2.COCH_3$, Platten, Smp. 126°. *Di-*…*pionsäure*, $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5CH(COOH).CH(COCH_3)_2$ …n, Smp. 149 bis 150°), erhält man, wenn man die Lsg. …rils in konz. kalter H_2SO_4 nach längerem Stehen in W. …rägt. Benzylidenacetessigsäureäthylester kondensiert sich … mit einer wäss. konz. CNK-Lsg. und liefert nach dem …HCl den *Cyanbenzylacetessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{15}O_3N$ …N) . $CH(CO_2C_2H_5)COCH_3$. Gelbes, viscoses Öl, das sich …rtem Druck nicht destillieren läßt und dessen alkoh. Lsg. … purpurrote Färbung gibt. Bei der Hydrolyse mit wäss. …er Ester ein Gemisch von *β-Acetyl-α-phenylpropionsäure* …*nsteinsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$ (Smp. 167°). — Bei der Einw. von …uf Cyanbenzylacetessigester erhält man *2-Keto-3-phenyl-*…*hydropyrrol-4-carboxäthyl*,



$$C_{14}H_{15}O_3N = \begin{array}{l} NH\text{——}C(CH_3) \\ | \\ CO\,.\,CH(C_6H_5) \end{array}\!\!>C\,.\,CO_2C_2H_5$$

…n, Smp. 128 bis 129°. Dieses Dihydropyrrolderivat ist …dem von Emery[2]) beschriebenen Lacton des α-Amino-…bernsteinsäureäthylesters. Zimtaldehyd und Acetyl-…sieren sich nicht in Ggw. von HCl so, daß man das … fassen kann. Die Bildung von *Cinnamylidenacetylaceton*, …$_6H_5CH:CH.CH:C(COCH_3)_2$, gelingt jedoch, wenn man …peridin als Kondensationsmittel verwendet. Gelbe Platten, …04°, die sich in konz. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe lösen. …ylhydrazin das *Phenylcinnamylidenhydrazin*, $C_{15}H_{14}N_2$ …elichtet man fein pulverisiertes Cinnamylidenacetylaceton,

---

…oc. J. 85, 1451—1459. — [2]) Ann. Chem. 260, 154; vgl. JB.

so verschwindet die gelbe Farbe, und man erhält ei
aus A. in farblosen, bei 158 bis 159° schm. Nadel
Formel $(C_{14}H_{14}O_2)_2$ entspricht und zum Unterschied
acetylaceton in alkohol. Lsg. mit $FeCl_3$ eine purpu

A. F. Holleman. Notiz über die Einwirkur
superoxyd auf α-Ketonsäuren und auf 1,2-Diketor
matische Säuren können nur durch vorläufige Ein
gruppe in den Benzolkern und nachherige Oxydati
Da diese Oxydation häufig schlechte Ausbeuten lie
Verhalten von α-Ketonsäuren gegen H_2O_2 studiert
diese nahezu quantitativ im Sinne der Gleichung ver
$+ H_2O_2 = R.COOH + CO_2 + H_2O$. Gibt man
von *Brenztraubensäure* eine 30%ige H_2O_2-Lsg., so
Entw. Essigsäure. *Benzoylameisensäure* gibt Ben
glyoxylsäure, $C_4H_3S.CO.COOH$, liefert Thiophe
spalten sich bei Einw. von H_2O_2 gemäß der Gleic
$+ H_2O_2 = R.COOH + R'.COOH$. Aus *Benzil* e
aus *Campherchinon* erhält man *Camphorsäureanhyd*
220 bis 221°). *Phenanthrenchinon* gibt *Diphensäu*

A. Werner und A. Piguet. Beckmannsche
Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Alkali
Vff. zeigen durch eine große Anzahl von Versuchen
lagerung mit $C_6H_5SO_2Cl$ in alkalischer Lsg. oft
stehen als in saurer, und daß man mit $C_6H_5SO_2$
nicht nur in alkalischer, sondern auch in Pyridinl
Bei Oximen von α- oder o-Diketonen kann die Um
tungen erfolgen. Entweder geht das OH von N a
direkt gebundene C-Atom oder an das C-Atom, das
trägt. Die Einw. von $C_6H_5SO_2Cl$ auf die Lsg. vo
in NaOH oder in Pyridin führt zu der *Verb.* $C_{20}H_{1}$
$.O.C:(NC_6H_5)COC_6H_5$, farblose, prismatische Nad
die Natur der genannten Verb. aufzuklären, wurde
selben gegen verschiedene Reagenzien geprüft und a
Weg eingeschlagen, der jedoch negativ verlief, so
tutionsformel nicht sicher bewiesen ist. Die Verb. (
der Zers. mit alkoh. KOH Phenylcarbylamin, Benz
sulfonsäure; Zers. mit alkoh. NH_3 lieferte Phenyl
säure und kleine Mengen Benzamid. Durch verd. H
(Smp. 114°) in Anilin, Benzonitril und Benzolsulfo
der Einw. von $C_6H_5SO_2Cl$ auf die Lsg. von *α-Benz*
bzw. Pyridin entsteht die *Verb.* $C_{21}H_{15}O_3N = C_6$
$.O.COC_6H_5$, farblose Prismen, Smp. 95°. Als
Benzonitril und Benzoësäure auf. Die Verb. (Sm
NaOH, konz. H_2SO_4, sowie durch Licht in Benzonit
zers. Zers. mit alkoh. KOH führt zu NH_3 und Be
das *α-Oxim*, wie auch das *β-Oxim* der *Benzoylam*
Pyridinlsg. mit $C_6H_5SO_2Cl$ Benzonitril. *Desoxyben*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 169—172. — [2]) B

gungen in das *Anilid der Phenylessigsäure*, $C_{14}H_{13}ON$ O . $CH_2C_6H_5$, übergeführt, kleine, farblose Primen, Smp. *zophenonoxim* erhält man in Pyridinlsg. mit $C_6H_5SO_2Cl$ $C_{13}H_{11}ON$, blätterige Kristalle, Smp. 160°. *Benzaldoxime* xim) geben bei gleicher Behandlung nur C_6H_5CN. Aus rhält man *Campholensäurenitril* (Öl, Sdp. 226°). *α-Ben-* Pyridinlsg. mit $C_6H_5SO_2Cl$ Benzonitril und Benzaldehyd; *m* entsteht das *Anilid der Phenylglycolsäure*, $C_{14}H_{13}ON$ CO . CH(OH)C_6H_5, kleine, farblose Blättchen, Smp. 146°. vie auch SO_2Cl_2 führen *α-Nitroso-β-naphtol* in Pyridinlsg. *iure*, $C_{10}H_7O_2N$ (weiße Blättchen, Smp. 254°), über. *ionmonoxim* wird in Pyridinlsg. durch $C_6H_5SO_2Cl$ in *carbonsäure*, $C_{14}H_9O_2N = CN . C_6H_4 . C_6H_4COOH$ (farb- Smp. 170 bis 172°), umgelagert. Der *Methylester* der re, $C_{15}H_{11}O_2N$, bildet quadratische Doppelpyramiden, '. Die Verseifung obiger Säure führte zur Diphensäure. gen Umlagerung gelangt man vom *2-Mononitrophen-* *im* zur *Nitrocyanbiphenylcarbonsäure*, $C_{14}H_8O_4N_2$ (kleine 194 bis 195°), deren *Methylester*, $C_{15}H_{10}O_4N_2$, flache, vom Smp. 123 bis 124° bildet. Aus dem *2, 7-Dinitro-* *onoxim* entsteht mit $C_6H_5SO_2Cl$ in Pyridinlsg. eine *enylcarbonsäure*, $C_{14}H_7O_6N_3$, kleine, farblose Blätter, 218°. Der *Methylester*, $C_{15}H_9O_6N_3$, bildet farblose 149 bis 150°. Das *Retenchinonmonoxim* wird unter gungen in das *Mononitril einer Methylisopropyldiphen-* $_2$N (kleine, farblose Kristalle, Smp. 159°), umgelagert, *Acenaphtenchinonmonoxim* das *Imid der Naphtalsäure*, ine, farblose Nadeln, Smp. 290 bis 291°), zu entstehen

Tr.

Ruhemann und Edwin Roy Watson. Beiträge zur -Diketone [1]). — Aus Benzylidenacetophenondibromid und ll J. Wislicenus [2]) eine tautomere Verb. des Dibenzoyl- $_{20}O_2$), erhalten haben. Da eine Umwandlung dieser von eschriebenen Verb. in das bekannte Dibenzoylmethan hat schon Wislicenus seiner neuen Verb. die Formel enyläthenoxyds, $C_6H_5 . COCH . CH . C_6H_5$, zugeschrieben.



derspruch zu beseitigen, haben Vff. die Versuche von viederholt und gefunden, daß der von Wislicenus be- b. die Zus. $C_{17}H_{16}O_2$ zukommt. Es liegt in dieser Verb. slicenus annahm, ein Dibenzoylmethan, sondern ein *Dibenzoylmethan* vor, $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5C(OC_2H_5):CH$ blose Prismen, Smp. 77 bis 78°. Wird beim Erhitzen im Rohr auf 150 bis 160° in Äthylchlorid, Acetophenon e gespalten. Nicht bloß durch diese Spaltung, sondern analogen Verhalten des p-Nitrobenzylidenacetophenon- n alkoh. KOH erhellt obige Konstitutionsformel, indem

---

oc. J. 85, 456—467. — [2]) Ann. Chem. 308, 219; vgl. JB. f.

im letzteren Falle der *Äthyläther des p-Nitrodibenzoy* $= NO_2.C_6H_4.C(OC_2H_5):CH.COC_6H_5$ (gelbe Na Smp. 89 bis 90°), entstand. Die Einw. von alkoh. K *acetondibromid* führte zu *Brombenzylidenaceton*, C_{10} $:CH.COCH_3$, gelbes Öl, Sdp.$_{10}$ 150 bis 151°, S *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_2Br$, gelbe, glänzende Platte unter Zers. Nachdem sich das von Wislicenu benzoylmethan als Äthoxybenzylidenacetophenon erv mit Hydroxylamin gewonnene Verb. nicht das Oxim oxylaminderivat, $C_6H_5C(NHOH):CH.CO.C_6H_5$, d hange mit dieser Untersuchung berichten Vff. noch von Basen gegen olefinische Diketone. Läßt man zylidenacetylaceton in überschüssigem alkoh. NH_3 st die *Verb.* $C_{19}H_{20}ON_2 = C_6H_5CH<\begin{matrix}C(COCH_3):C(\\NH——CH(\end{matrix}$ *Acetyldiphenylmethyltetrahydropyrimidin* (Smp. 147° Mineralsäuren l., beim Erhitzen tritt Benzaldehyd auf. Beim Kochen mit alkoh. KOH scheint unt Acetyl *Diphenylmethyltetrahydropyrimidin* zu ents alkoh. NH_3 auf Benzylidenbenzoylaceton führte zu e das nicht zum Kristallisieren gebracht werden k gleiche Mengen von Anilin und Benzylidenacetylacet so gelangt man zu dem *Additionsprod.* $C_{18}H_{19}O_2$ $.C_6H_5).CH(COCH_3)_2$, farblose Nadeln, Smp. 113°. badtemperatur in Acetylaceton und Benzylidenanilin. hydrazin auf *Benzylidenacetylaceton* liefert das *Ben azon* (farblose Nadeln, Smp. 155 bis 156°). Zu der 155 bis 156°) führt die Einw. von Phenylhydraz benzoylaceton. Aus Benzylidenacetylaceton und Se die *Verb.* $C_{13}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5CH.C(COCH_3).C(CH$ gelbe Platten, Smp. 210° unter Gasentw. Bei analoge man aus Benzylidenbenzoylaceton die *Verb.* $C_{18}H_{17}$(linische Fällung, Smp. 230° unter Gasentw.

Heinrich Wieland und Siegfried Blo wirkung nitroser Gase auf 1,3-Diketone [1]). — Vff. ha der Dibenzoylmethanreihe, sowie Benzoylaceton mit N_2O_4 in indifferenten Lösungsmitteln behandelt und typische Reaktionsprodd. in glatter Umsetzung erh nitrosoverbb. und Triketone. *Bisnitrosodibenzoylm* $= (C_6H_5CO)_2.CH.N_2O_2.CH(COC_6H_5)_2$, erhält ma starker Kühlung einen mäßigen Strom nitroser Ga Dibenzoylmethan in absolutem Ä. einleitet. Weiße unter Zers. Gibt beim Kochen mit wenig A. oder 143 bis 144° schm. Oxim, das von Pechmann a und Amylnitrit hergestellt worden ist und die Zus $.COC_6H_5$ besitzt. Befreit man das äth. Filtrat de Vakuum von nitrosen Gasen und engt die äth. Fl. ein. *Hydrat von Diphenyltriketon*, $C_6H_5CO.C(OH)_2.COC$

---

[1]) Ber. 37, 1524—1536; vgl. auch JB. f. 1903, S. 14

ntwässerte *Diphenyltriketon*, $C_6H_5.CO.CO.CO.C_6H_5$, schm. 0° (v. Pechmann gibt den Smp. 70° an). Wird obiges, itrosoverb. mit alkoh. KOH erhaltene Oxim in Ätherlsg. Gasen behandelt, so entsteht gleichfalls das Triketon. Aus zoylmethan gewinnt man in Bzl. mit nitrosen Gasen das *nyltriketon*, $C_{15}H_9O_5N = NO_2.C_6H_4.CO.CO.CO.C_6H_5$, det es aus Bzl. oder CS_2 schön orangegelbe Kristalle vom 99°, deren aus Eisessig- oder Alkohollsg. mit W. gefälltes $_{11}O_6N$, schneeweiß ist und gegen 100° schm. Konz. H_2SO_4 f Zusatz von in Bzl. gelöstem Triketon tiefblau. Beim Triketons mit W. tritt Zers. ein und es entsteht p-Nitro- In alkoh. Lsg. gibt es mit Phenylhydrazin das *p-Nitro-ondiphenylhydrazon*, $C_{27}H_{21}O_3N_5 = NO_2.C_6H_4.C(:N.NH$ $(:N.NHC_6H_5)C_6H_5$, ziegelrote, feine Nädelchen, Smp. 219°. tion geht das p-Nitrodiphenyltriketon glatt in die Amido- Unter gewissen Bedingungen erhält man bei Einw. von n auf p-Nitrodibenzoylmethan neben dem genannten Tri-maler Menge einen bei 96° sich zers. Körper, der, mit A. bei 126° sich zers. Prod. liefert, das aber nicht mit dem $C_6H_4.CO.C(NOH).CO.C_6H_5$, identisch ist. *Bisnitroso-ylmethan*, $C_{32}H_{26}O_8N_2 = (CH_3O.C_6H_4CO)(C_6H_5CO).CH$ $OC_6H_5)(COC_6H_4OCH_3)$, hellgelbes Kristallpulver, Smp. unter Zers., erhält man aus Anisoylbenzoylmethan. Diese . gibt bei rascher Spaltung durch Alkali und guter Küh-*n* $C_{16}H_{13}O_4N$, farblose Blättchen, Smp. 127°. Im Filtrat nnten Bisnitrosoverb. findet sich das *Anisylphenyltriketon*, $CH_3O.C_6H_4.CO.CO.CO.C_6H_5$, als Hydrat. Wasserfrei nengelbe Kristalle vom Smp. 65°. *Bisnitrosobenzoylaceton*, $= (C_6H_5CO)(CH_3CO)CH.N_2O_2.CH(COCH_3)(COC_6H_5)$, ceton bereitet, bildet ein rein weißes Prod., das bei 65° chm. und bei der Spaltung mit A. das Oxim $C_6H_5CO.C$ H_3 gibt. Im Filtrat von der Bisnitrosoverb. findet sich triketon. *Tr.*

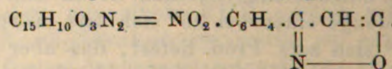
ch Wieland und Siegfried Bloch. Über Dibenzoyl-). — Vff. haben in einer früheren Arbeit[2]) ein Prod. hrieben, das neben anderen Verbb. bei Einw. von nitrosen benzoylmethan entsteht. Bei Wiederholung ihrer Versuche r den gereinigten Körper eine andere Zus. und vermuten, n Prod. das *Dibenzoyldiazomethan*, $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5$ $_5H_5$, vorliegt. Gelbe, rhombische Täfelchen (aus A.), Smp.

arker Zers. Gibt beim Erwärmen mit Anilin unter Gas-*ilinodibenzoylmethan*, $C_{21}H_{17}O_2N = (C_6H_5CO)_2CH.NH$ eeweiße, haarfeine Nädelchen, Smp. 168 bis 169°. *Tr.*

h Wieland. Zur Kenntnis des p-Nitrodibenzoylmethans[3]). enthält die Beschreibung folgender Verbb. *p-Nitrobenzal-*

', 2524—2528. — [2]) Daselbst, S. 1524; vgl. vorstehendes Ref. — 8—1152.

acetophenon, $C_{15}H_{11}O_3N = NO_2.C_6H_4.CH:CH.C$
p-Nitrobenzaldehyd, Acetophenon und methylalk
Nadeln, Smp. 162,5°. Gibt in Chlf.-Lsg. mit Brom d
phenondibromid, $C_{15}H_{11}O_3NBr_2 = NO_2.C_6H_4.CH$
perlmutterglänzende Blättchen (aus A.), Smp. 15
dieses Dibromids in alkoh. Lsg. mit konz. NH_3 f
schönen Kristallen vom Smp. 141°, die entweder das
azin, $C_{30}H_{24}O_6N_4$, oder ein monomolekulares *Äthy*
darstellen und mit NOONa ein kristallinisches Nit
man auf das obige Dibromid methylalkoh. KOH e
man zu dem *Acetal des p-Nitrodibenzoylmethans*,
$.C_6H_4.C(OCH_3)_2.CH_2.COC_6H_5$, farblose Tafeln
man das Bromid mit 3 Moll. alkoh. KOH und
Abfiltrieren vom KBr in das gut gekühlte Filtrat
das *p-Nitrodibenzoylmethan*, $C_{15}H_{11}O_4N = NO_2.C_6$
gelbe Nadeln, Smp. 160°. Dieses Diketon setzt si
$NH_2OH.HCl$ und essigsaurem Na um zu *p-Nitro*



gelbglänzende Blättchen, Smp. 221°. Wird p-Nitro
Hydrazinsulfat und Natriumacetat erwärmt, so resul
pyrazol, $C_{15}H_{11}O_2N_3$, gelbe Nadeln. Bei der Redu
entsteht die bei 179° schm. *Amidobase*, $C_{15}H_{13}N$
p-Nitrodibenzoylmethan das *ω-p-Nitrobenzoyl-α-chl*
$= NO_2.C_6H_4CO.CH:CCl.C_6C_5$ oder $NO_2.C_6H$
gelbe Tafeln, Smp. 131°.

F. Wenzel und A. Schreiner. Untersuch
stitution des Tetramethyltrioxyfluorons[1]). — We
mit anderen Mitarbeitern Kondensationsprodd. b
Salicylaldehyd mit homologen Phloroglucinen darg
die eine den Fluoronen zukommende Konstitution
bisher nicht streng bewiesen wurde. Um einen
genommene Konstitution zu erbringen, haben Vff.
mit seinem Aldehyd kondensiert und sind hierb
trioxyfluoron gelangt. Eine weitere Stütze erhie
Formel dadurch, daß das aus 2 Moll. Dimethylph
aldehyd erhaltene Methylenbisdimethylphloroglucin
trioxyfluoron überführen ließ. Erwärmt man
aldehyd mit Dimethylphloroglucin, in Eisessig gelö
½ Stde. auf 140 bis 150°, so resultiert eine H_2S
methyltrioxyfluoron, $C_{17}H_{16}O_5.H_2SO_4$ (I), feine, rot
prächtig rot bis violett schimmernde Nadeln (aus
gegen A. beständig; W. führt sie in die amorph
über. Verwendet man bei obiger Kondensation H
gelangt man zu einer analogen *H Cl-Verb. vom Te*
(feine, rote Nädelchen). Andauerndes Kochen mi
und liefert *Tetramethyltrioxyfluoron*, $C_{17}H_{16}O_5$, du

[1]) Wien. Akad. Ber. **113**, 287—311.

Das Tetramethyltrioxyfluoron entsteht häufig auch als ei der Darst. des Dimethylphloroglucinaldehyds nach , ferner erhält man die H_2SO_4-Verb. desselben, wenn man nethylphloroglucin mit konz. H_2SO_4 $1^1/_2$ Stdn. bei Wasser-eriert. Da somit Methylenbisdimethylphloroglucin als ein bei der Bildung des Fluorons anzusehen ist, so versuchten e Stufe der Kondensationsreihe, das Tetramethyltetraoxy-istellen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst Methylenbis-glucin acetyliert, um dann durch H_2O-Abspaltung zum elangen. Der Versuch verlief jedoch negativ und führte *aacetylmethylenbisdimethylphloroglucin*, $C_{29}H_{32}O_{12}$, weiße, talle, Smp. 232 bis 233°. Verseifen mit H_2SO_4 lieferte das : als H_2SO_4-Verb. Die Reduktion des Tetramethyltrioxy-a-Amalgam ergab bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaß-*ramethyltetraoxyxanthen*, $C_{17}H_{18}O_5$, weiße, zu Drusen ver-hen (aus A. und Aceton), feucht leicht oxydabel, trocken dig, Smp. 320 bis 324°. Gibt mit $FeCl_3$ eine dunkel-mit konz. H_2SO_4 entsteht die H_2SO_4-Verb. vom Tetra-ioron. Beim Acetylieren erhält man *Tetraacetyltetra-xanthen*, $C_{25}H_{26}O_9$, feine Nädelchen, Smp. 268 bis 270°.

[Structural formulas: I (partly cut off): ...CH OH / CH₃ / OH / ...O CH₃ .H₂SO₄; II. CO CH(OCH₃) CO ring system with CH₃>, Br, Br, <CH₃ Br, CO, CO, CH₃ O, Br.CH₃]

Eisessig mit CrO_3 das *Tetracetyltetramethyltetraoxyxant-* O_{10}, Kristalle (aus Aceton), Smp. 255 bis 256°. Acetylierung hyltrioxyfluoron liefert das *Tetracetyltetramethyltetraoxy-* np. 255 bis 259°). Gibt man zu mit Methylalkohol fein zer-amethyltrioxyfluoron Brom, so resultiert der *Tetramethyl-etoöktohydroxanthydrolmonomethyläther*, $C_{18}H_{16}O_6Br_4$ (II). e (aus Eisessig), Smp. 155 bis 160° unter Zers., werden d rot. Als Nebenprod. bilden sich bei genannter Rk. rote *Verb.* $C_{17}H_{15}O_5Br$. *Tr.*

low und Berthold Koch. Über die Darstellung und ften des Phtalylbenzoylacetons[1]). — Vff. haben durch alylchlorid auf Natriumbenzoylaceton in Ä. das *Phtalyl-* $C_{18}O_{12}O_4$ (I), dargestellt und dieses näher untersucht.

[Formulas: I (partly cut off): : C.CO.CH₃ / OCO.C₆H₄; II. CH:CH.C.CH₂——CH.CO.CH₃ / CH:CH.C.COOH   CO.C₆H₅]

glänzende, weiße, hexagonale Blättchen (aus sd. Eisessig), bt, mit Phenylhydrazin in Eisessig erwärmt, das *Phtalyl-isphenylhydrazon*, $C_{30}H_{24}O_2N_4$, Smp. 181°. *Phtalylbenzoyl-rophenylhydrazon*, $C_{30}N_{20}O_6N_6$, mit p-Nitrophenylhydrazin

, 577—588.



gewonnen. Lange, schwach gelbliche Nadeln (aus
Phtalylbenzoylacetondis-p-bromphenylhydrazon, C_{3}
gelbe, flache Nadeln (aus Eisessig), Smp. 201°. *Ph*
semicarbazon, $C_{20}H_{18}O_4N_6$, glänzende, weiße Näd
Smp. 252°. *Phtalylbenzoylacetondisoxim*, $C_{18}H_{14}O_4N$
Blättchen, Smp. 63°, besitzt einen an Campher erin
Spaltung von Phtalylbenzoylaceton mit W. gibt
zoylaceton, mit NH_3 bekommt man bei der Spaltu
und Benzoylacetonamin. Bei der Reduktion von
aceton mit Zinkstaub in Eisessig entstehen je
bedingungen entweder Phtalidylbenzoylaceton oder
o-carbonsäure. Das *Phtalidylbenzoylaceton*, $C_{18}H_{14}O$
Nädelchen (aus Eisessig), Smp. 119°. Gibt beim
phenylhydrazin in Eisessig das *1-p-Nitrophenyl-3*
5-phenylpyrazol, $C_{24}H_{17}O_4N_3$, rotbraune Kristalle
Benzoylacetonbenzoyl-o-carbonsäure (as-o-Carbox
$C_{18}H_{16}O_4$ (II), bildet kleine, weiße Nädelchen (aus
beim Erwärmen mit p-Nitrophenylhydrazin in Ei
phenyl-3-methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-phenylpyr
orangerot gefärbte Nädelchen, Smp. 219°. Mit Hy
obige Verb. $C_{18}H_{16}O_4$ das *3-Methyl-4-benzyl-o-carb*
azol, $C_{18}H_{15}O_3N$, mikroskopische, quadratische
bis 190°.

Carl Bülow. Über eine neue Kondensations
benzoylacetons[1]). — Der experimentelle Teil dies
Darst. und Beschreibung folgender Verbb. *3-Benz*
7-oxy [1,4-Benzopyranol]-2-phenyl-o-carbonsäure,

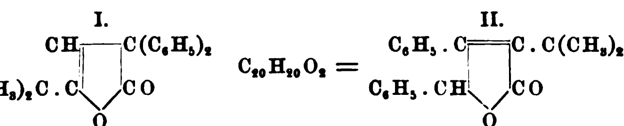
```
                  I.
HO.C=CH.C.CO—C.C6H4.COOH      CH:CH.C—
   |       ||    ||            |      ||
   CH.CH.C.C———C.COC6H5       CH:CH.C—
           ||
           CH2
```

Leitet man in eine Eisessiglsg. von Phtalylbenzoyl
orcin unter Kühlung mehrere Stunden HCl ein un
schlossene Gefäß stehen, so scheidet sich erst e
aceton ab, und das Filtrat gibt dann auf Zusatz v
Rühren das Benzopyranol in gelben, amorphen Fl
in Soda und Fällen mit HCl trennt man die Ben
vom nicht angegriffenen Phtalylbenzoylaceton. A
man schließlich die Säure in gelben, mikroskopisch
vom Smp. 245°. Gibt beim Acetylieren *3-Benzo*
7-acetoxy-[1,4-benzopyranol]-2-phenyl-o-carbonsäur
weiße Nädelchen, Smp. 148°. Beim Kochen mit 1
Rückfluß wird die Benzoylpyranolcarbonsäure au
phenon, Resorcin, Resacetophenon (Smp. 142 bis 1
Essigsäure. *3-Benzoyl-4-anhydromethyl-5,7-dioxy*
2-phenyl-o-carbonsäure, $C_{24}H_{16}O_6$, erhält man aus

[1]) Ber. 37, 1964—1971.

cin durch Einw. von HCl. Dieselbe bildet Kristalle vom ter Zers. Beim Acetylieren gibt sie die *3-Benzoyl-4-an- , 7-diacetoxy-[1, 4-benzopyranol]-2-phenylcarbonsäure*, Smp. 189°. *Tr.*

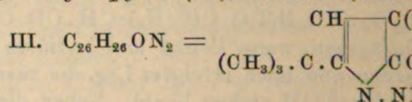
s Robert Japp und William Maitland. α-Benzoyl- lstyrol[1]). — In einer Mitteilung von Japp und Klinge- die sonderbaren Umwandlungen des αβ-Dibenzoylstyrols n, das unter dem Einflusse von Hitze oder chemischen Wanderung der C_6H_5-Gruppe zeigt. Um zu sehen, ob auch ttigte γ-Diketone diese auffällige Rk. zeigen, haben Vff. entanten dieser Ketonklasse dargestellt. *α-Benzoyl-β-tri- l*, $C_{20}H_{20}O_2 = C_6H_5CO.C(C_6H_5):CH.CO.C(CH_3)_3$ (Pris- 5°), erhält man, wenn Benzil und tertiäres Butylmethyl- itzt werden und nach erfolgter Lsg. die rasch abgekühlte tz von wäss. KOH stehen bleibt. Neben dieser Verb. ent- geringer Menge eine in A. unl. Verb., deren Smp. zwischen schwankte. Beim Erhitzen mit HJ wird das Benzoyl- yrol in *4, 5-Diphenyl-2-tert.-butylfurfuran*, $C_{20}H_{20}O$ $HO(C_4H_9)$, umgewandelt. Vierseitige Platten, Smp. 68 $_{12}$ 196 bis 199°. Trägt man fein gepulvertes Benzoyl- yrol in alkoh. HCl ein, so löst es sich langsam in der beim Stehen bildet sich ein allmählich fest werdendes Öl, dünnen Nadeln vom Smp. 87 bis 88° erhalten wird und *phenyl-2-tert.-butylfurfuran*, $C_{20}H_{19}OCl$, darstellt. Eine zoyltrimethacetylstyrol in Essigsäureanhydrid, die nach nigen Tropfen H_2SO_4 stehen blieb, setzte eine feste Sub- aus A. in glänzenden, weißen Nadeln vom Smp. 99 bis wurde und sich als *3-Acetoxy-4, 5-diphenyl-2-tert.-butyl-* $H_{22}O_3$, erwies. Erhitzt man Benzoyltrimethacetylstyrol 10°, so wird die geschmolzene Masse braun, während mp. 150° sublimieren. Wird die Bzl.-Lsg. der braunen . versetzt, so erhält man dünne, bei 150° schm. Nadeln α-Diphenyl-β-trimethacetylpropionsäure sich ableitenden



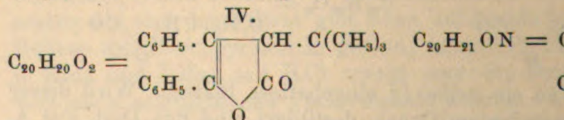
e gibt in ein gelbes Öl eingebettete Platten. Wird dieser er vermindertem Druck destilliert und das Dest. aus A. , so gewinnt man bei 75° schm. Platten des *stabilen* (II). Außer diesen beiden Verbb. wurde in einem Falle kleine Menge einer bei 212° schm. Verb. erhalten. Die bei 150° schm. Crotolactons mit CrO_3 in Eisessig führte n, ein Beweis dafür, daß die C_6H_5-Gruppe bei der Bil- ons gewandert war. Dampft man die Lsg. des Croto-

oc. J. 85, 1496—1512. — [2]) Daselbst 57, 662; vgl. JB. f. 1890,

lactons (150°) mit alkoh. KOH ein, so erhält man mit W. aufgenommenen Rückstandes *αα-Diphenyl-β-* *säure*, $C_{20}H_{22}O_3 = C(CH_3)_3CO.CH_2.C(C_6H_5)_2$ Platten (aus Bzl.), Smp. 133 bis 134°. Zu dersell einer bei 145 bis 147° schm. Säure, die vorläufig v Menge nicht untersucht wurde, gelangt man, wenn einige Minuten mit HJ (1,9) erhitzt. *Silbersalz* acetylpropionsäure, $C_{20}H_{21}O_3Ag$, weißes Pulver. Diphenyltrimethacetylpropionsäure mit Phenylhydra lutem A. im Rohr auf 150° entsteht *1-Phenylamino* *5-tert.-butyl-2,3-dihydropyrrol* (III), Blättchen (aus A

III. $C_{26}H_{26}ON_2 =$ 

Wird Diphenyltrimethacetylpropionsäure erhitzt, o Essigsäureanhydrid, dem einige Tropfen konz. H_2S gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird das be lacton regeneriert. Behandelt man Diphenyltrime in sd. A. mit Na, so erhält man *αα-Diphenyl-γ-* *buttersäure*, $C(CH_3)_3.CH(OH).CH_2.C(C_6H_5)_2.C$ Salz beim Ansäuern man das entsprechende *But* (dünne Nadeln, Smp. 139 bis 140°), erhält. Das butyl-β-benzoylpropionsäure sich ableitende stabile bei der Oxydation mit CrO_3 Benzil. Die Hydrolyse alkoh. KOH liefert *β-Phenyl-α-tert.-butyl-β-benzoylp* $= C_6H_5CO.CH(C_6H_5).CH[C(CH_3)_3].COOH$, dün bis 184°. *Ag-Salz*, $C_{20}H_{21}O_3Ag$, weiße Fällung. bis 184° schm. Säure entstand noch in geringer bis 195° schm. Verb. Die Rk. zwischen der Säure Phenylhydrazin führte zu einer *Pyrrolverb.*, $C_{26}H_{26}$ (Smp. 185 bis 186°). Beim Erhitzen verliert die 184°) H_2O und gibt das Crotolacton (Smp. 75°). Essigsäureanhydrid + konz. H_2SO_4 auf Phenylbuty (Smp. 183 bis 184°) entsteht in der Kälte das *labile* lange, dünne Nadeln, Smp. 119°.

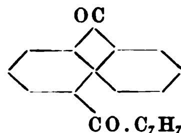


Erhitzt man dieses labile Lacton mit Essigsäurea man wieder zum *Δ'*-Crotolacton (Smp. 75°). Die *β-* *β*-benzoylpropionsäure wird, in sd. A. durch Na *tert.-butyl-γ-hydroxybuttersäure*, $C_6H_5.CH(OH).C$ $.COOH$, red., die, aus ihrem Na-Salz in Freihe sprechende *Butyrolacton*, $C_{20}H_{22}O_2$ (kleine Nadeln, Gibt man zur heißen alkoh. Lsg. des *α*-Benzoyl-*β* alkoh. NH_3, so erhält man *4,5-Diphenyl-2-tert.-butyl* sechsseitige Prismen, Smp. 152°. Erhitzt man di

bildet sich *2-Keto-3,3-diphenyl-5-tert.-butyl-2,3-dihydro-* $_1$ON, lange Nadeln, Smp. 220°. *2-Keto-3,3-diphenyl-* *.-butyl-2,3-dihydropyrrol*, $C_{21}H_{23}ON$ (achtseitige Prismen, 2°), bildet sich bei Einw. von Methylamin auf Benzoyl-tyren. *Tr.*

ck Daniel Chattaway und William Henry Lewis. andlung von Diacylaniliden in Acylaminoketone. Um- Dibenzoylaminobenzophenon in 1-Benzoylamino-2,4-di-[1]). — Da Benzoyl-o- und -p-aminobenzophenon bei der von Dibenzanilid entstehen, so wurden diese Verbb. nicht Vff. erhitzten Benzoylchlorid (3 Moll.) mit Anilin (1 Mol.) n. auf 220 bis 230°, lösten dann die teerige Masse in viel eines Vol. starker HCl enthielt, kochten die Fl. behufs Benzoylderivate, entfernten mit Wasserdampf den A. sowie oat und nach Versetzung der Fl. mit Alkali gleichfalls mit das Anilin und o-Aminobenzophenon. Dem teerigen Rück-t man hierauf mit heißem W. das meiste unveränderte phenon, extrahiert mit starker HCl, macht diese Lsg. reinigt schließlich das gelbe oder braune basische Prod. nierte Kristallisation aus A. und Chlf. Die so gewonnene $_2$N scheint *1-Amino-2,4-dibenzoylbenzol* zu sein. Sie bildet kige, hellgelbe Platten, Smp. 138°. Gibt mit Acetanhydrid *nino-2,4-dibenzoylbenzol*, $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_3(NHCOCH_3)$ chsseitige, hellgelbe Platten, Smp. 131°. *1-Benzoylamino-enzol*, $C_{27}H_{19}O_3N$, farblose Platten, Smp. 156°. Die Aus-mino-2,4-dibenzoylbenzol beträgt nur 2 bis 3 Proz. des Anilins. *Tr.*

ick. Über die Kondensation von Diphensäureanhydrid — Vf. hat die genannte Rk. studiert und zu diesem ne Lsg. von Diphensäureanhydrid in Toluol pulverisiertes Cl_3 einwirken lassen. Das Reaktionsprod. wurde mit W. und lieferte eine wäss. Schicht, eine Toluolschicht, sowie feste Reaktionsprodd. waren *Fluorenoncarbonsäure* (Smp. 227°), 128° schm. Verb., die ein *Toluylfluorenon* darstellt, ent-diese Annahme zu bestätigen, wurde die letztgenannte isch aus dem Chlorid der Fluorenoncarbonsäure, Toluol reitet. Das Fluorenoncarbonsäurechlorid wurde aus der äure mittels $SOCl_2$ hergestellt. Bei Einw. von $AlCl_3$ auf Chlorids in Toluol hält man die Temperatur unter dem eren. Das Reaktionsprod. bildet ein erstarrendes Öl. Die stanz bildet bei 128° schm. Kristalle und ist mit obigem h, sie ist als *Toluyl-4-fluorenon*, $C_{21}H_{14}O_2$, anzusehen:



Soc. J. **85**, 1663—1665. — [2]) Wien. Akad. Ber. **113**, 649—656.

Mit salz. Phenylhydrazin und CH_3COONa in A. erhi
Toluylfluorenon nur ein *Monophenylhydrazon*, $C_{27}H_{20}O$
Flocken, Smp. unscharf, zers. sich bei 82°. Einw. vo
hydrazin, sowie Oximierung von Toluylfluorenon waren
stilliert man Toluylfluorenon mit Zinkstaub, so erhält
fluoren, $C_{21}H_{18} = C_{13}H_9.CH_2.C_7H_7$. Weiße Nadeln, S
densiert man das Chlorid der Fluorenoncarbonsäure mit
von $AlCl_3$, so gelangt man zum *Anisoyl-4-fluorenon*, C_{21}
$.COC_6H_4OCH_3$, weiße Kristalle, Smp. 95°.

Carl Bülow u. Max Deseniss. Über die Bildun
$\alpha\gamma$-diketohydrinden durch Einwirkung von Phtalylchl
aceton[1]). — Läßt man Phtalylchlorid auf in Ä. suspen
acetylaceton einwirken, so verläuft die Rk. zum Teil in
unter Bildung von *Phtalylacetylaceton*, $C_{13}H_{16}O_4$ (Smp.
aber anormal, indem das Säurechlorid auf das gebild
aceton einwirkt und unter Abspaltung von HCl und CH
acetonylen (Acetonylenphtalid) gibt, das sofort in β
ketohydrinden, $C_{11}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2CH.COCH_3$
110,5°), sich umlagert. Außer den beiden Hauptprod
Phtalylacetylaceton und dem Acetyldiketohydrinden,
Nebenrk. Phtalsäure sowie Essigsäure, und Acetylacet
gebildet.

Theodor Posner. Zur Kenntnis der Disulfone.
Mitteilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättigt
Um den Einfluß, den bei ungesättigten Ketonen bena
bindungen auf die Ketongruppe ausüben, zu studieren,
Verbb. dargestellt. *2,4,4-Triäthylsulfonpentan (Äthylid*
sulfon), $C_{11}H_{24}O_6S_3 = CH_3.CH(SO_2C_2H_5).CH_2.C.(S$
entsteht, wenn man das aus Äthylidenaceton und C_2
ölige Prod. oxydiert. Glänzende, rhombische Blättchen
106°. Analog mit Benzylmercaptan entsteht *2,4,4-*
pentan (Äthylidenacetontribenzylsulfon), $C_{26}H_{30}O_6S_3$,
linisches Pulver (aus A.), Smp. 187 bis 188°. Erwär
desoxybenzoin, C_2H_5SH und mit HCl gesättigten Eis
geschlossenen Rohre auf 40 bis 50°, so gewinnt man *1*
1-thioäthylpropan-3-on (Thioäthylbenzyldesoxybenzoi
$= C_6H_5.CH(SC_2H_5).CH(C_6H_5).COC_6H_5$, feine, rhomb
(aus A.), Smp. 172°. Gibt bei der Oxydation das *1,*
1-äthylsulfonpropan-3-on (Äthylsulfonbenzyldesoxybenz
$= C_6H_5CH(SO_2C_2H_5).CH(C_6H_5).COC_6H_5$. Glän
Nadeln (aus A.), Smp. 206 bis 207°. Benzylmercapt
desoxybenzoin liefern *1,2,3-Triphenyl-1-thiobenzylprop*
benzylbenzyldesoxybenzoin), $C_{28}H_{24}OS$, strahlig angeor
(aus A.), Smp. 207°. Bei der Oxydation in Chlf.-L
1,2,3-Triphenyl-1-benzylsulfonpropan-3-on (Benzylsul
benzoin), $C_{28}H_{24}O_3S$, dünne, spitze Nadeln (aus Eisessig
254°. Benzalpinakolin und C_2H_5SH geben ein öliges

[1]) Ber. 37, 4379—4382. — [2]) Daselbst, S. 502—510.

übergeht in *1-Phenyl-1-äthylsulfon-4-dimethylpentan-* *lfonbenzylpinakolin)*, $C_{15}H_{22}O_3S = C_6H_5.CH(SO_2C_2H_5)$ $CH_3)_2$, Kristalle, Smp. 122 bis 124°. Benzalpinakolin und tan geben *1-Phenyl-1-thiobenzyl-4-dimethylpentan-3-on* *nzylpinakolin)*, $C_{20}H_{24}OS$, derbe, rhombische Prismen (aus is 63°. Liefert bei Oxydation in Chlf.-Lsg. das *1-Phenyl-* *n-4-dimethylpentan-3-on (Benzylsulfonbenzylpinakolin)*, rblose, breite Nadeln (aus A.), Smp. 133 bis 134°. Thio- enzalpinakolin liefern *1-Phenyl-1-thiophenyl-4-dimethyl-* *Thiophenylbenzylpinakolin)*, $C_{19}H_{22}OS$, feine, seidenglän- (aus A.), Smp. 86 bis 88°. Bei der Oxydation entsteht *enylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (Phenylsulfonbenzylpin-* $_{22}O_3S$, feines, weißes Pulver, Smp. 161 bis 164°. Benzal- und Benzylmercaptan gaben ein öliges Prod., das bei der *-Benzylsulfon-1,3-diphenyl-2-methylpropan-3-on (Benzyl-* *opiophenon)*, $C_{23}H_{22}O_3S$, lieferte. Glänzende, rhombische . 152 bis 153°. Das Prod. aus Allylaceton und Benzyl- b bei der Oxydation *2,2,5-Tribenzylsulfonhexan (Allyl-* *lsulfon)*, $C_{27}H_{32}O_6S_3$, warzenförmig angeordnete Nädelchen . 129 bis 130°. Analog mit C_2H_5SH entstand *2,2,5-Tri-* *an (Allylacetontriäthylsulfon)*; $C_{12}H_{26}O_6S_3$, farblose Blätt- , Smp. 125 bis 130°. Mit Allylacetophenon wurden die len Sulfone bereitet. *1-Phenyl-1,1,4-triäthylsulfonpentan* *nontriäthylsulfon)*, $C_{17}H_{28}O_6S_3$, farblose Kristalle, Smp. 163°; *,4-tribenzylsulfonpentan (Allylacetophenontribenzylsulfon)*, Smp. 225°. Methylheptenon liefert die beiden Sulfone: *6,6-triäthylsulfonheptan (Methylheptenontriäthylsulfon)*, nicht rein erhalten. *2-Methyl-2,6,6-tribenzylsulfonheptan* *ntribenzylsulfon)*, $C_{29}H_{36}O_6S_3$, farblose, mattglänzende .), Smp. 158°. Aus Dibenzaldiäthylketon wurden erhalten *1,5-diäthylsulfon-2,4-dimethylpentan-3-on (Diäthylsulfon-* *lketon)*, $C_{23}H_{30}O_5S_2 = C_6H_5.CH(SO_2C_2H_5).CH(CH_3).CO$ $H(SO_2C_2N_5).C_6H_5$, nicht rein erhalten. *1,5-Diphenyl-1,5-* *-2,4-dimethylpentan-3-on (Dibenzylsulfondibenzyldiäthyl-* O_5S_2, Nadeln, Smp. 209 bis 210°. Cinnamylidenaceton gab *diäthylsulfonhexan-3-on (Diäthylsulfonphenylbutylmethyl-* O_5S_2, nicht rein erhalten. *1-Phenyl-1,3-dibenzylsulfon-* *(Dibenzylsulfonphenylbutylmethylketon)*, $C_{26}H_{28}O_5S_2$, feine s Eisessig), Smp. 265°. *1-Phenyl-1,3-diphenylsulfonhexan-* *ylsulfonphenylbutylmethylketon)*, $C_{24}H_{24}O_5S_2$, feine Nädel- d. A.), Smp. 107 bis 109°. Cinnamylidenacetophenon liefert fone. *1,3-Äthyldisulfon-1,5-diphenylpentan-5-on (Diäthyl-* *tylphenylketon)*, $C_{21}H_{26}O_5S_2$, Öl, *1,3-Dibenzylsulfon-1,5-* *-5-on (Dibenzylsulfonphenylbutylphenylketon)*, $C_{31}H_{30}O_5S_2$, *ophenyl-1,5-diphenylpentan-5-on (Dithiophenylbutylphenyl-* $OS_2 = C_6H_5.CH(SC_6H_5).CH_2.CH(SC_6H_5).CH_2.COC_6H_5$, alle (aus A.), Smp. 102°. Letzteres gab bei der Oxydation che Substanz. *Tr.*

Chinone.

Richard Willstätter und Adolf Pf
o-Chinon [1]). — Wird die äth. Lsg. von Brenzk
und etwas geglühtem Na_2SO_4 1 Minute lang gesc
konz., so erhält man *o-Chinon* in prächtigen Kri
des Prozesses ist von der Beschaffenheit des Ag_2
die näheren Bedingungen, die zu einem beson
führen, noch nicht erkannt. Das o-Chinon, C_6
hellrote, 4- und 8eckige Tafeln, ist l. in Bzl.
scharfen Smp., indem es schon bei 60 bis 70°
Das o-Chinon ist geruchlos und nicht flüchtig, e
und macht aus saurer JK-Lsg. Jod frei. Gibt
katechin.

C. Loring Jackson und Horace C. P
Additionsprodukte, die sich vom o-Benzochin
Tetrabromorthobenzochinon vereinigt sich bei ge
mit vielen Substanzen in der Weise, daß 2 Moll.
der anderen Substanz kommen. Die Prodd. sin
in Nadeln oder Prismen. Während sie bei ge
stabil sind, zers. sie sich beim Erhitzen, z. B.
$(C_6Br_4O_2)_2CH_3OH = C_6Br_4O_2C_6Br_2O_2$ (Hexa
echinäther) + CH_3OH + Br_2. Vff. haben Verb
C_7H_7OH, CH_3COOH dargestellt. Dieselben h
Smpp., weil sie sich vor dem Schmelzen zers.
Körperklasse als α-Verbb. im Gegensatz zu einer a
Reihe isomerer Verbb., welche β-Verbb. genannt
unzers. und sind verschiedenen Eingriffen gegen
fähig. In bezug auf die Konstitution der α-V
keinem entscheidenden Resultat. Verschiedene
diskutiert. — *Experimenteller Teil.* Einw. von M
bromorthobenzochinon. 3 Verbb. wurden erhalt
gewöhnlicher Temperatur entsteht ein rotes Ad
konnte nicht bestimmt aufgeklärt werden. Smp.
lich beständig. Wenn man diesen Körper länger
lauge in Berührung läßt oder frischen Methylalk
Umwandlung in das *α-Additionsprod.* ein: (C_6 B
wurde aus Bzl. umkristallisiert. Cremefarbige
Kochen mit Methylalkohol tritt Verwandlung in
kristallisiert aus einer Mischung von Bzl. und M
rhombischen Platten, welche äußerst stabil sind
schm. Mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat e
der β-Verb., $(C_6Br_4O_2)_2CH_3O.COCH_3$. Smp.
Benzylalkohol. Beim Stehen entsteht das *α-Add*
alkohols, $(C_6Br_4O_2)_2.C_7H_7.OH$. Schm. bei sch
Zers. bei 165 bis 170°. Abweichend von dem v

---

[1]) Ber. 37, 4744—4746. — [2]) Amer. Chem. J.
JB. f. 1903, S. 1470 f.

h Behandeln mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Weiße
he bei 216 bis 217° unzers. schm. Durch Einw. von Zn
re wurde ein Reduktionsprod. erhalten, welches bei 273
m. Vff. ließen ferner Na-Amalgam auf die α-Verb. ein-
aber in bezug auf das Ergebnis der Rk. noch zu keinem
n Resultat gelangt. — Ebenso wurde die Untersuchung
derer Alkohole auf Tetrabromorthobenzochinon auf später
– Verhalten gegen Toluol. Es entsteht die *Verb.* $C_6Br_4O_2$
ne das Toluol als Kristallisationsflüssigkeit enthält. Bei
v. bildet sich die *α-Verb. von Tetrabromorthochinon und*
$)_2 . H_2O$. Farblose Nadeln. In der Hitze zersetzlich.
äureanhydrid entsteht, wie bei der Benzylalkoholverb., das
rod. von W., $(C_6Br_4O_2)_2 . H_2O$. Smp. 221 bis 222°. In
die Konstitution der Verbb. aufzuklären, untersuchten Vff.
Halogenwasserstoffsäuren und H_2SO_4 auf die Additions-
Ergebnis wird beschrieben. Die Rkk. von Tetrabromortho-
uf Eisessig und Acetophenon haben noch keine eindeutigen
eben. *Ba.*

ıltz und R. Stäble. Über Chinonsulfosäure [1]). — Da
e Sulfurierung von Chinon sich eine solche Säure nicht
, so haben Vff. folgenden Weg eingeschlagen. Behandelt
inonsulfosaures Ba, in heißem W. suspendiert, mit H_2SO_4
nd versetzt die Fl. mit KCl, so erhält man das chinon-
lium in gelblichbraunen, glänzenden Blättchen. Auch aus
olsulfosäuren läßt sich Chinonsulfosäure bereiten. Außer
ekannten 4-Amidophenol-2-sulfosäure verwandten Vff. noch
henol-3-sulfosäure, $C_6H_3(NH_2)(OH)(SO_3H) + H_2O$. Diese
t, wenn man Diazobenzolchlorid mit m-Phenolsulfosäure
NaOH kuppelt und die dabei entstehende Anilinazo-m-
ure (blauviolette Nadeln) mit $SnCl_2$ und HCl red. Man
Amidophenolsulfosäure in weißen, büschelförmig gruppierten
, die ammoniakalische Ag-Lsg. red. Sie schwärzt sich bei
rs. sich bei 285°. Mit K_2CO_3 kann man *2 Kaliumsalze*
$C_6H_3(OH)(NH_2)(SO_3K)$, kleine Prismen; $C_{12}H_{13}O_8N_2S_2K$,
e Kristalle. *Ba-Salz*, $C_{12}H_{12}O_8N_2S_2Ba$, flache, bräunliche
it NOOH gibt die 4-Amidophenol-3-sulfosäure *4-Diazo-*
säure, $C_6H_3(OH)(SO_3H)(N:N.OH)$, in entwässertem Zu-
s Anhydrid. Die Säure ist in heißer wäss. Lsg. beständig,
Tetraëder, Smp. 189°. Gibt mit alkalischer Naphtollsg. usw.
. Beim Erhitzen mit 25%iger H_2SO_4 im Rohr auf 180°
lrochinon und Diazosulfosäure. *Oxydationsversuche mit*
ol-3-sulfosäure und 4-Amidophenol-2-sulfosäure. Mit verd.
man neben CNH p-Diazophenol-3-sulfosäure. Einw. von
r geringe Mengen von Chinonsulfosäure, während Chinon-
reichlicher Menge gebildet wird, wenn man 4-Amido-
osäure mit verd. H_2SO_4 und PbO_2 behandelt. Die isomere
ferte eine geringe Ausbeute. Bei der genannten Oxydation
irekt das Ammoniumsalz, während Ausfällen mit KCl das

---

[1]) Chem. [2] 69, 334—346.

Kaliumsalz liefert. *Chinonsulfosaures Ammoni*
goldglänzende Blättchen, feine Prismen (aus W
Kalium, $C_6H_3O_2SO_3K$, bräunlichgelbe Blättchen
die sich bei 235° zers. Die freie Chinonsulfosäu
dation von Hydrochinonsulfosäure mit PbO_2 zu
die rotgelb gefärbte Lsg. mit viel A. und Ä.
färbte, durchsichtige Prismen.

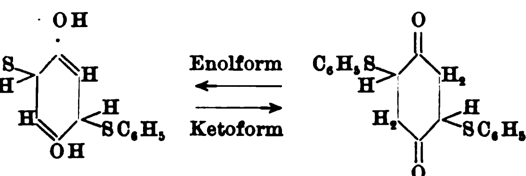
Richard Willstätter und Eugen M
diimid [1]). — Diese Arbeit enthält zunächst eine
stellungsmethode des *Chinondichlordiimids* und
Diese besteht darin, daß Vff. anstatt Chlorkalklsg
und letztere zu den sauren Lsgg. von Phenylendia
zufließen ließen. Als charakteristische Rk. fü
kannten Vff., daß diese in A. mit Schwefelalkali
rote Lsgg. geben, die durch einen Überschuß d
färbt werden. Bei vollkommenem Ausschluß v
das Chinondichlordiimid in äth. oder Bzl.-Lsg.
das *Chinondiimiddichlorhydrat*, $C_6H_8N_2Cl_2$ = C
der Einw. von HCl wird das Chlor teils frei, teil
von Mono- und Dichloräther verzehrt, und obig
gelbliches, mikrokristallinisches Pulver aus. An
zers., im Exsiccator ist es einige Zeit haltbar.
in 10%iger HCl und in 17%iger H_2SO_4 farbl
das in Ä. suspendierte Chlorhydrat NH_3-Gas un
maßregeln einwirken, so erhält man das freie
= $C_6H_4(NH)_2$, hellgelbe, zu Rosetten vereinig
die ohne zu schm. sich bei 50 bis 60° zers., eine
zeigen und mit Ätherdampf sich verflüchtigen.
$SnCl_2$ oder SO_2 gibt das Chinondiimid p-Pheny
$NaHSO_3$ auf die schwefelsaure Imidlsg. führt
p-Phenylendiaminsulfosäure und p-Amidophen
Hydrolyse des Chinondiimids mit verd. Mineral
und NH_3. In W. (ähnlich wirkt A.) löst sich
gelber Farbe, die Lsg. wird rasch dunkel und sch
Prod. aus, das im wesentlichen mit dem von Banc
Tetraminodiphenyl-p-azophenylen, $C_{18}H_{18}N_6$, übere
Prodd. sind jedoch nicht identisch, da das Diimid
einen Teil seines N eingebüßt hat. Als Vff. HC
Bzl.-Lsg. auf Chinonmonoimidchlorid einwirken
erhalten, die erheblich mehr Chlor enthielten,
chlorhydrat berechnet.

Richard Willstätter und Adolf Pfan
Imine des Chinons [2]). — Die beiden Chinonimine
ihre Unbeständigkeit in wäss. Lsg. bei ihrer
quantitativ und rein durch Oxydation der entspr
Aminoverbb. gewinnen. *Chinondiimin*, $C_6H_6N_2$,
die äth. Lsg. von p-Phenylendiamin unter Zugab
Na_2SO_4 mit Silberoxyd schüttelt und das Fil

[1]) Ber. 37, 1494—1507. — [2]) Daselbst, S. 4605—

inengt. Das zur Oxydation dienende Ag_2O wird nach t mit Aceton, dann mit H_2O-freiem Ä. gewaschen. Schöne, n, in Lsg. ungefärbt. Die Kristalle nehmen rasch eine nlichgelbe Farbe an. Das Chlorhydrat ist weiß. Mit $HgCl_2$ en weißen, bräunlichgelb werdenden Niederschlag. Beim zen färbt sich das Chinondiimin bei 75°, schm. aber erst . Eine analoge Oxydation des Amidophenols mit Ag_2O *inonmonoimin*, farblose, harte, prismatische Kriställchen Nädelchen, die sich an der Luft sehr rasch färben und dig sind. *Tr.*

r Posner. Über die Konstitution der Phenochinone, one und Chinhydrone [1]). — Vf. hat, ausgehend von dem und Eggert [2]) beschriebenen Additionsprod. von Thionon, dem die Formel $C_{18}H_{16}O_2S_2$ entspricht, eine große erivaten dargestellt, aus denen sich für dieses als *Thio-* ezeichnete Prod. die nachstehende Doppelformel ergibt:



eise erklärt Vf. auch die Konstitutionsformeln des Pheno- Chinhydrons. Für das Thiophenochinon, dessen Bildung l und Chinon Vf. durch Formeln veranschaulicht, ist für ionsbeweis besonders sein Verhalten bei der Oxydation indem hierbei ein 3,6-Dithiophenylchinon, sowie ein nylchinon resultieren. Als Beweis für die Konstitution Oxydationsprodd. ist ihr Verhalten gegen Thiophenol beiden Fällen erhält man Trithiophenylhydrochinon, In einem allgemeinen, theoretischen Teile gibt Vf. theo- chtungen über Additionsvorgänge bei den Chinonen und und seiner Versuche darauf hin, daß sich Thiophenol, Mercaptane an Chinon derartig addieren, daß jede Keto- iner benachbarten Doppelbindung als ein selbständiges gierter Doppelbindungen reagiert. — I. *Benzochinon und* Oxydiert man das Thiophenochinon, ($C_{18}H_{16}O_2S_2$), in CCl_4 verteilt, unter sorgfältiger Eiskühlung mit einer für hneten Menge $KMnO_4$, indem man bis zum Schluß der auf achtet, daß die Fl. mit Eis durchsetzt bleibt, und ent- s gebildete MnO_2 durch Einleiten von SO_2, so erhält man braunen Niederschlag, der, aus Eisessig umkristallisiert, länzende Blättchen von *3,6-Dithiophenylchinon*, $C_{18}H_{12}O_2S_2$, 257° unter vorherigem Sintern schm. In Ligroin erleidet chinon Zers., die als Autoxydation anzusehen ist. Das

hem. **336**, 85—167. — [2]) J. pr. Chem. [2] **53**, 482; vgl. JB. .

Thiophenochinon zerfällt bis zu einem gewissen Grade
Thiophenol, und das Chinon wirkt dann oxydierend au
Thiophenochinon. Besser gelangt man zu diesem Z
wenn man von vornherein mit einem Chinonüberschuß
man z. B. eine Lsg. von 44 g Chinon in etwa 5 l Lig
Filtrieren und Zufügen von 22 g Thiophenol so lange in
Lichte stehen, bis der zuerst gebildete Niederschlag in
verwandelt ist, so besteht diese rote Masse, nachdem
durch Verreiben mit A. das Hydrochinon entzogen hat,
3,6-Dithiophenylchinon und zu $^7/_{10}$ aus dem neuen Isomer
thiophenylchinon. Durch Auskochen mit 96%igem A. en
Rks.-Prod. das in prächtig kirschroten Nadeln (Smp. 20
stallisierende *2,6-Dithiophenylchinon*, $C_{18}H_{12}O_2S_2$. Übe
reibt man das Thiophenochinon mit A., so erhält man ne
Isomeren (2,6- und 3,6-Dithiophenylchinon) noch rotbra
Kristalle einer *Verb.* $C_{24}H_{14}O_4S_2$, die bei 96° unter vor
schm. Diese rotbraune Verb. enthält noch den Komplex
phenylchinons, da das Reduktionsprod. derselben beim Ko
säureanhydrid das *3,6-Dithiophenylhydrochinondiaceta*
(schneeweiße Nadeln, Smp. 165 bis 167°), liefert. Das *3,*
hydrochinon, $C_{18}H_{14}O_2S_2 = C_6H_2(SC_6H_5)_2(OH)_2$ (farbl
Täfelchen, Smp. 103°), erhält man, wenn man die
3,6-Dithiophenylchinons mit Zn-Staub red. Gibt be
Essigsäureanhydrid das *3,6-Dithiophenylhydrochinondia*
bis 168,5°). Die Reduktion des 2,6-Dithiophenylchin
2,6-Dithiophenylhydrochinon, das nicht fest erhalten
das aber bei der Einw. von Essigsäureanhydrid neben d
(Smp. 167°) das *2,6-Dithiophenylhydrochinondiacetat*, C
deln, Smp. 112 bis 114°), liefert. Kocht man die tie
3,6- oder 2,6-Dithiophenylchinon in Eisessig mit Thio
Entfärbung der Fl. und gießt die Reaktionsfl. dann in
man zum *2,3,6-Trithiophenylhydrochinon*, $C_{24}H_{18}O_2S$
$(SC_6H_5)_3$, farblose Kristalle, Smp. 111,5 bis 112,5°.
phenylhydrochinondiacetat, $C_{28}H_{22}O_4S_3$, derbe Kristallkö
bis 101,5°. Versetzt man eine Lsg. von Trithiophenyl
A. und NaOH mit $FeCl_3$ und säuert nach längerem
erhält man *2,3,6-Trithiophenylchinon*, $C_{24}H_{16}O_2S_3$,
braune Schuppen (aus Eisessig), Smp. 169°. Beim Koch
thiophenylchinon in Eisessig mit $NH_2OH.HCl$ und Nat
steht neben dem 3,6-Dithiophenylhydrochinon eine *Verb.*
vom Smp. 235°, die aus dem normalen Dioxim, $C_{18}H_{14}$
Anlagerung des als Nebenprod. gebildeten Dithiophen
entstanden zu sein scheint, da bei der Acetylierung
$C_{62}H_{46}O_{10}N_2S_6$ (rotbraune Nädelchen, Smp. 163°), ents
man unter guter Eiskühlung das Thiophenochinon in G
phenolüberschusses mit $KMnO_4$, so erhält man die *Ve*
(rotbraune Blättchen, Smp. 164°), die vermutlich ein Add
1 Mol. 3,6-Dithiophenylchinon an 2 Moll. 2,3,6-Trith
chinon darstellt. Für diese Konstitution spricht der U
Verb. $C_{66}H_{48}O_6S_8$ bei der Reduktion 3,6-Dithiophenylhy

henylhydrochinon ergibt. — II. *Benzochinon und andere* emeinschaftlich mit J. Lipski). Auch andere Mercaptane fferenten Lösungsmitteln sog. Mercaptochinone. *Benzyl-*, $C_{20}H_{20}O_2S_2$, aus Benzylmercaptan und Chinon in Ligroin lisch glänzende, dunkle Nadeln, Smp. 160 bis 163°. Wird Stehen im Lichte in ein intensiv rot gefärbtes Prod. verselbe entsteht auch beim Zersetzen mit A. oder bei der $KMnO_4$. Als Nebenprod. neben dem *Dithiobenzylchinon*, dunkelrote Blättchen, Smp. 223 bis 224°), entsteht noch $H_{18}O_4S_2$, rotbraune Kristalle, Smp. 119 bis 121°. Dithiogibt, in Eisessiglsg. mit Zn-Staub red., das *Dithiobenzyl-* $C_{20}H_{18}O_2S_2$, farblose, kleine Kristalle, Smp. 134 bis 135°. $H_{22}O_4S_2$, Smp. 203 bis 205°. Bei Einw. von Benzylf Dithiobenzylchinon in Eisessig bildet sich *Trithiobenzyl-* $C_{27}H_{24}O_2S_3$, farblose Kristalle, Smp. 94 bis 98°; ist sehr spaltet leicht beim Acetylieren und Oxydieren Benzyl-. Aus Chinon und Amylmercaptan wurde das *Amyl-*, $C_{16}H_{28}O_2S_2$, Smp. 150 bis 152°, dargestellt. Durch steht hieraus *Dithioamylchinon*, $C_{16}H_{24}O_2S_2$, rote Nadeln, 172°. Wird dieses mit Zn in sd. A. und Eisessig red., n zum *Dithioamylhydrochinon*, $C_{16}H_{26}O_2S_2$, farblose Nabis 70°. *Diacetat*, $C_{20}H_{30}O_4S_2$, weiße Nadeln, Smp. 103 s Chinon und Äthylmercaptan wurde das entsprechende n nur in geringer Menge erhalten. Die Oxydation mit zu federartigen, hellroten Nadeln des bei 159° schm. *nons*, $C_{10}H_{12}O_2S_2$, aus dem bei der Reduktion das in llisierende, bei 49 bis 50° schm. *Dithioäthylhydrochinon*, erhalten wird, dessen *Diacetat*, $C_{14}H_{18}O_4S_2$, farblose, bei schm. Kristalle bildet. — III. *Toluchinon*, *Xylochinon*, *und Phenanthrenchinon.* Aus Toluchinon und Phenylhält man ein stahlblaues Prod., die *Verb.* $C_{19}H_{18}O_2S_2$, 7°, wird durch A. nicht zers., gibt bei der Oxydation das *luchinon*, $C_{19}H_{14}O_2S_2$, rote Nadeln, Smp. 141 bis 142°. tion geht dieses in *Dithiophenylhydrotoluchinon*, $C_{19}H_{16}O_2S_2$ talle, Smp. 78 bis 80°), über, dessen *Diacetat*, $C_{23}H_{20}O_4S_2$, 21 bis 122° schm. Nadeln bildet. Toluchinon und Benzylben ein bei 101 bis 103,5° schm. Additionsprod., dessen ner steht. Von A. wird es zers. unter Bildung von *Mono-hinon*, $C_{14}H_{12}O_2S$, rote Nadeln, Smp. 136 bis 137°. Wird tion in *Monothiobenzylhydrotoluchinon*, $C_{14}H_{14}O_2S$ (farb-Smp. 113 bis 114,5°), übergeführt. *Diacetat*, $C_{18}H_{18}O_4S$, ln, Smp. 120 bis 122°. Lagert beim Erwärmen 1 Mol. tan an und liefert das *Dithiobenzylhydrotoluchinon*, $C_{21}H_{20}$ farblose Nadeln, Smp. 113°. *Diacetat*, $C_{25}H_{24}O_2S_2$, farb-Smp. 116 bis 117°. Bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in g. gibt Dithiobenzylhydrotoluchinon das *Dithiobenzyltolu-* $_8O_2S_2$, braunes, amorphes Pulver, Smp. 67 bis 68°. Tolunit Amyl- bzw. Äthylmercaptan nur sehr geringe Mengen bis 103° schm. Reaktionsprod. Mit den anderen Chinonen Reaktionsprodd. erzielt werden. *Tr.*

Fr. Fichter und Adolf Willmann. Über Sy lierter Dioxychinone durch Ringschluß [1]. — Die Vff. h daß bei Darst. von Äthyloxalessigester aus Oxalester u ester in äth. Lsg. unter Mitwirkung von Na ein roter I der sich als p-Diäthyldioxychinon erwies, und dessen Bi Äthyloxalessigester oder aus dem daraus intermediä Butyrylameisensäureester durch Ringschluß erfolgt. *p-Diäthyldioxychinon*, $C_{10}H_{12}O_4$, bildet feine, rote Blättch Eisessig), Nädelchen (aus Bzl.), Smp. 217 bis 218°, läßt s sublimieren und ist sehr flüchtig. In Alkalien, Alkali NH_3 löst es sich mit violetter Farbe und fällt auf Säu aus. Die Lsgg. der Alkalisalze geben mit löslichen Ca- fast schwarze, glänzende, kristallinische Niederschläge. anhydrid gekocht, liefert das Chinon das *p-Diäthyldiox* $C_{14}H_{16}O_6$, große, gelbe Nadeln, Smp. 130°, die schon wieder verseift werden. *p-Diäthyldioxychinondibenz* $= (C_2H_5)_2 . C_6O_2(OCOC_6H_5)_2$, entsteht beim Schmelze mit Benzoësäureanhydrid. Blaßgelbe, feine Flitter (aus I Durch Reduktion und gleichzeitige Acetylierung gel *p-Diäthyltetraoxybenzoltetraacetat*, $C_{18}H_{22}O_8$, farblose, glä blättchen, Smp. 213°. Das gelbe p-Diäthyldioxychin durch Reduktion mit Zn-Staub und Eisessig in *p-Diäth* *diacetat*, $C_{14}H_{18}O_6$, farblose Nadeln, Smp. 205°, über. von p-Diäthyltetraoxybenzoldiacetat mit Benzoësäurean unter Verdrängung der Acetylgruppen das *p-Diäthyltetr* *benzoat*, $C_{38}H_{30}O_8 = (C_2H_5)_2C_6(O . COC_6H_5)_4$, farblose 275°. Von Arnold ist bei Darst. des Methyloxalessig ester und Propionsäureester bei Einw. von Na ein Neb empirischen Formel C_2H_2O erhalten worden, das nach *xylochinon*, $C_8H_8O_4$, anzusehen ist. Dieses bildet br vom Smp. 245°. Daß in dem genannten Prod. ein I vorliegt, ergibt sich aus seiner Bildung, wenn man *xylochinon*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Smp. 227° (erhalten aus p- CH_3NH_2 in alkoh. Lsg.), mit 33%iger H_2SO_4 kocht. *propyldioxychinon*, $C_{12}H_{16}O_4$, prachtvolle, dunkelrote Blä erhält man aus Oxalester, Isovaleriansäureester in äth. I Das Ag-Salz bildet ein rotbraunes Pulver, das *Na-Salz* $+ 2 C_2H_5OH$, dunkelviolette Nadeln. *p-Diisopropyldiox* $C_{16}H_{20}O_6$, gelbe Nadeln, Smp. 137,5°. Beim kurzen I Staub, Eisessig und Essigsäureanhydrid erhält man aus d dioxychinon das *p-Diisopropyltetraoxybenzoltetraacetat*, lose, glänzende Blättchen, Smp. 245°.

Fr. Fichter und August Sulzberger. Üb benzochinon und einige Derivate des Biphenyls [2]. — V Oxydation mit MnO_2 in schwefelsaurer Lsg. das o-An Phenylbenzochinon übergeführt. Das *o-Aminobiphenyl* g besten aus o-Nitrobiphenyl durch Reduktion mittels Sn Kristalle vom Smp. 44 bis 45°. Das *Phenylbenzochinon*,

[1] Ber. 37, 2384—2390. — [2] Daselbst, S. 878—884.

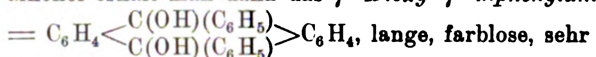
in großen, tafeligen, oft langgestreckten Kristallen von …Farbe, Smp. 114°. Gibt mit SO_2 das *Phenylbenzchin-* …$_8O_4$, violette Blättchen (aus ganz verd. A.), Smp. 177°. …rung von Biphenyl entsteht auch in reichlicher Menge …*l*. Dieses haben Vff. in nachstehend beschriebener Weise …henyl verwandelt, dessen Menge jedoch zu gering war, …versuche damit auszuführen. Mit $SnCl_2$ wurde zunächst …aurer Lsg. aus p-Nitrobiphenyl das *p-Aminobiphenyl* dar- … wurde acetyliert und dann nitriert. Hierbei entstanden …*minobiphenyl*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (feine, gelbe Nadeln, Smp. …*5-Dinitro-4-acetaminobiphenyl*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$ (feine, hell- …nzende Nädelchen, Smp. 240 bis 241°). Durch Reduktion …Cl ging das 3-Nitro-4-acetaminobiphenyl in *μ-Methyl-* …*idazol*, $C_{14}H_{12}N_2$, über. Farblose Blättchen, Smp. 116°. …*aminobiphenyl*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (prachtvolle rote Nadeln mit …ächenschimmer, Smp. 167°), erhält man beim Verseifen …minobiphenyl mit alkoh. KOH. *3-Nitrobiphenyl*, $C_{12}H_9O_2N$ …ntsteht, wenn man 3-Nitro-4-aminobiphenyl in schwefel- …Lsg. diazotiert. Durch Reduktion des 3-Nitrobiphenyls …ltiert *3-Aminobiphenyl*, $C_{12}H_{11}N$, vom Smp. 30°. Letz- …sg. mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert das *3-Acet-* … $C_{14}H_{13}ON$, farblose Nadeln, Smp. 148°. Das 3,5-Di- …nobiphenyl geht bei der Reduktion in *5-Amino-μ-methyl-* …*idazol*, $C_{14}H_{13}N_3$ (Smp. 94°), bei der Verseifung in …*aminobiphenyl*, $C_{12}H_9O_4N_3$ (orangegelbe, dünne Nadeln, …er. *Tr.*

…win, Naumof und Sandurin. Über Kondensation von …mit Phenolen [1]). Die Darst. des *Phenolanthrachinons* [2]) …hrachinon, Phenol und $SnCl_4$ in besserer Ausbeute, wenn … des O der Luft auf die Reaktionsmasse ausschließt, in- …akuierten Gefäßen arbeitet. Läßt man auf das Diacetyl- …inon PCl_5 einwirken, so gelangt man zum *Dichlorphenol-* …*lorid*, $C_{20}H_{16}Cl_4$, farblose Prismen, Smp. 158,5°. Der …t nach der Gleichung: $CO{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(C_6H_4OCOCH_3)_2$ … $POCl_3 + 2\,CH_3COCl + CCl_2(C_6H_4)_2C(C_6H_4Cl)_2$. Mit …$l_3$ gewinnt man aus Phenolanthrachinon und Anisol in …*Phenolanthrachinondimethyläther*, $C_{28}H_{22}O_3 = CO(C_6H_4)_2$ …$)_2$, schwach gelbliche Rhomboëder, Smp. 208°. Gibt bei … das Phenolanthrachinon. Aus Dimethyl-m-amidophenol, …und H_2SO_4 entsteht *Pyronin*. Das Dichlorhydrat seiner …$_7H_{22}ON_2Cl_2$, bildet farblose Tafeln, die bei 223° unter …Das Anthrachinon tritt also hierbei gar nicht in Rk. *Tr.*

… und A. Guyot. Einwirkung von Phenylmagnesium- …thrachinon. Dihydrür vom symmetrischen γ-dihydroxy- …nylierten Anthracen [3]). — Läßt man auf C_6H_5MgBr in

…, 3616—3620. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1473. — [3]) Compt. …329.

Ä. eine Suspension von Anthrachinon in Ä. einwirken
Rk. ein, und man gelangt schließlich zu einer teigige
dem Ä. schwimmt. Zersetzt man diese Masse mit HC
erhält man ein gelbes Pulver, das neben dem Re
Anthrachinon enthält. Durch wiederholtes Behandel
alkohol erhält man dann das *γ-Dioxy-γ-diphenylant*



$= C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(C_6H_5)}{C(OH)(C_6H_5)}>C_6H_4$, lange, farblose, sehr
die Kristallalkohol einschließen, rasch verwittern u
weißes, bei 242° schm. Pulver bilden. Löst sich in
indigoblauer Farbe, die bei Wasserbadwärme in Oran
Lsgg. in Eisessig fluorescieren violett. Gibt man zu e
Lsg. 1 Tropfen HCl, so erhält man schöne Flitter eine
(sehr empfindliche und charakteristische Rk.). Inf
Löslichkeit des Anthrachinons in Ä. ist die Ausbeute
gering. Vff. beabsichtigen, diese Verb. aus C_6H_5MgB
anthranol zu bereiten, sowie Homologe darzustellen.

Felix Kaufler. Über einige β-Substitutionsprod
chinons[1]). — Vom *β-Amidoanthrachinon* ausgehend, h
mittelung der Diazoverbb. folgende Derivate dargeste
chinon, $C_{14}H_7O_2J$, entsteht in recht guter Ausb
β-Amidoanthrachinon in Ggw. von Eisessig und k
Amylnitrit in Anthrachinondiazoniumchlorid überführ
von 30° ausgeschüttelte Diazochlorid in seiner wäss.
setzt. Das Rohprod. wird von etwas beigemengtem β
durch Waschen mit Lauge befreit und durch Vaku
Es geht bei 15 mm zwischen 290 und 300° als gelber
sich zu einer kristallinisch erstarrenden Fl. kondensie
176°. Lichtgelbe Nädelchen (aus A.). Gibt mit HNO
Jodnitrokörper, durch Cl kann kein Jodidchlorid
β-Bromanthrachinon, $C_{14}H_7O_2Br$. Zur Darst. dieses
Diazoniumbromid mittels Brom in *Anthrachinondi*
$C_{14}H_7O_2N_2Br_3$ (gelbe Flocken), übergeführt und diese
wärmen auf 200° zers. Durch Umkristallisieren aus
winnt man das β-Bromanthrachinon vom Smp. 204 b
und Liebermann geben 187° an). *β-Chloranthrachin*
Smp. 208 bis 209°) erhält man, wenn *Anthrachinon*
$C_{14}H_7O_2N_2Cl$, schnell auf 150° erhitzt und dann
Drucke destilliert wird. *β-Nitroanthrachinon*, $C_{14}H_7$
wenn Anthrachinondiazoniumnitrat mit Natriumkup
gesetzt und das Reaktionsprod. durch Vakuumdest.
Es bildet hellgelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig v
185° und geht durch Reduktion in die charakteristisc
des β-Amidoanthrachinons über, ein Beweis für die β-S
gruppe. Ein in der Literatur neben α-Nitroanthrach
zweites Nitroprod. ist zu streichen. Beim Kochen
p-Toluidin wird die Nitrogruppe nicht ausgetausch
CH_3OK glatt *β-Oxyanthrachinonmethyläther*, $C_{15}H_{10}$

[1]) Ber. 37, 59—66.

be Nadeln vom Smp. 195 bis 196° bildet und mit HJ bar ist. *Tr.*

E. Schmidt. Über Anthrachinon-α-sulfosäuren [1]). — ch eine Mitteilung von M. Iljinsky [2]) weist Vf. darauf chon vor dem Bekanntwerden des Phtalsäurepatentes die talytische Wirkung von geringen Hg-Mengen bei der eobachtet und studiert habe, und Vf. sucht sich deshalb u wahren. Es enthält dann die Arbeit eine ausführliche der Darst. von *Anthrachinon-α-monosulfosäure*, sowie der *1,8-Disulfosäure*. Aus den Sulfonsäuren erhält man Lsg. die entsprechenden *Kaliumsalze* und mit NaCl die Ferner teilt Vf. mit, daß man zu den drei genannten langt, wenn man in α-Nitroanthrachinon, bzw. 1,5- und hrachinon die Nitrogruppen mit wäss. Lsgg. von neutralen gegen (SO_3H) austauscht. Man kocht einfach so lange, körper verschwunden ist. Beim Erhitzen der 1,5-Säure W. auf 180 bis 200° entsteht *Anthrarufin*, analoge Be- 1,8-Säure gibt *Chrysazin*. Beim Erhitzen mit NH_3 bzw. laminen in wäss. Lsg. auf höhere Temperatur wird die durch den Aminrest ersetzt. So erhält man z. B. aus e mit 5%iger CH_3NH_2-Lsg. im Rohr bei 190° das *yldiamidoanthrachinon*, als Zwischenprod. bildet sich amidoanthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_6O_2.(SO_3H)(NHCH_3)$. oholischem Kali geben die Anthrachinon-α-sulfosäuren chinone, während mit einer Lsg. von Phenolkalium in n Phenol die noch unbekannten *Phenyläther der Oxy-* erhalten werden. Zinkstaub und NH_3 red. Anthrachinon- ure zur *Anthracen-α-monosulfosäure*. Wird anthrachinon- ures Kalium mit Oleum von 80 Proz. SO_3 längere Zeit behandelt, so entsteht *Purpurinsulfosäure* (1,2,4-Trioxy- 5 oder 8-sulfosäure). Beim Nitrieren der Anthrachinon- ure erhält man *1,5-* und *1,8-Nitroanthrachinonsulfosäuren*, luktion die zugehörigen *Amidosulfosäuren* liefern. Letztere zotieren, mit $Ca(OH)_2$ geben sie bei höherer Temperatur Amidooxyanthrachinon, mit CH_3NH_2 entstehen *1,5-* und *yldiamidoanthrachinon*, $NH_2.C_{14}H_6O_2.NH_3$. Auch die lfonsäuren lassen sich mit Aminen umsetzen. *Tr.*

chmann. Über Anthrachinon-α-monosulfosäure [3]). — ch eine Mitteilung von Iljinsky [4]) betreffend die Darst. fonsäuren unter Anwendung von Hg als Kontaktsubstanz, ß die in der Literatur befindliche Angabe, beim Sulfurieren non entständen nur β-Sulfonsäuren, dahin abzuändern en nur vorwiegend, in geringer Menge aber auch α-Säuren beschreibt dann, wie man aus einem solchen Sulfurierungs- -*Monosulfosäure* isolieren kann. Dieselbe gibt, mit NH_3 d mit etwas Zinkstaub versetzt; eine tief rotgelbe Färbung, leicher Behandlung das β-Salz eine braungelbe Färbung

, 66—72. — [2]) Ber. 36, 4194; vgl. JB. f. 1903, S. 1474. — —333. — [4]) Ber. 36, 4194; vgl. JB. f. 1903, S. 1474.

liefert. Mit $Ca(OH)_2$ unter Druck wird die α-Säure in
chinon übergeführt. Auch die Verwendung von Hg
hat Vf. schon bei Darst. von α-Sulfonsäuren praktisch

C. Liebermann und B. Pleus. Zur Geschic
chinon-α-monosulfosäure [1]). — Ergänzend zu den
Iljinsky, E. Schmidt und Dünschmann wird be
eine frühere Arbeit von C. Liebermann und A.
gewiesen, daß die von den letztgenannten Autoren g
lösliche Säure von der Anwesenheit von Anthrachinon
der damaligen Handelssäure herrührte. Vff. haben
Versuche wiederholt, d. h. sie red. Anthrachinon-α-s
thracensulfosäure, bereiteten aus letzterer das Nitri
Rohnitril und ermittelten dann in der barytlöslichen
mellithsäure, $C_{15}H_{10}O_2$, Smp. 245°. Diese ist mit d
mann und v. Rath und der von Liebermann und Bi
Säure identisch.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. C
Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-α-monosul
Nr. 149801] [3]). — Sulfuriert man Anthrachinon be
Mengen von Hg oder Hg-Verbb., so erhält man in ga
Anthrachinon-α-monosulfosäure, während sich bei Abw
oder Hg-Verbb., wie bekannt, nur die β-Monosulfosäu
säuren bilden.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u.
Verfahren zur Darstellung von 1,5- und 1,8-Nitroam
[D. R.-P. Nr. 147851] [4]). — 1,5- oder 1,8-Dinitroan
mit aromatischen Mono- oder Dialkylaminen so lange
Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist. Es ist dann
zur Amidogruppe red., und man erhält auf diese V
1,8-Nitroamidoanthrachinon.

Roland Scholl. Über die Nitramine der Anthra
Der experimentelle Teil der Arbeit enthält die Darst. u
folgender Verbb. 1. *Nitramine aus β-Amidoanthrachin*
von G. Schneider und F. Eberle). Beim Nitrieren von
chinon entstehen nebeneinander ein Mono- und ein
anthrachinon, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in
werden können. *3-Nitro-2-nitraminoanthrachinon*, C_{14}
$(CO)_2 . C_6H_2(NO_2) . NHNO_2$. Zur Nitrierung benutzt
die durch einen Luftstrom entfärbt ist sowie einen Zus
erhalten hat. In die auf — 10° abgekühlte, mit Harnsto
trägt man nach und nach unter starkem Umrühren da
chinon (Smp. 302°) ein, versetzt nach vollendeter Nitrier
und trennt die beiden im abgesaugten Reaktionsprod. e
verbb., indem man das Rohnitramin in sd. Aceton einträg
filtrierte Acetonlsg. mit W. bis zur beginnenden Trübu
die Fl. stark abgekühlt, so bestehen die ausgeschiedene

[1]) Ber. 37, 646—648. — [2]) Ber. 13, 47; vgl. JB. f.
[3]) Patentbl. 25, 650. — [4]) Daselbst, S. 144. — [5]) Ber. 37,

Aceton ungelöst bleibende Anteil des Rohnitramins aus aminoanthrachinon, während die wäss. acetonische Mutter- in Gemisch der Nitroverbb. enthält. Das 3-Nitro-2-nitr- hinon bildet ein hellgelbes, zwischen 182 und 191° ver- lver. Durch alkalische Mittel, sowie auch durch die hwacher Säuren wird es, vermutlich über additionelle d., in die Salze der *3-Nitroanthrachinon-2-nitraminsäure*,

$_6H_2(NO_2)N\overset{O}{—}N.OH$, verwandelt. *Na-Salz*, $C_{14}H_6O_6N_3Na$, cetat bereitet, orangeroter Kristallbrei, Zersetzungspunkt it starken Mineralsäuren das freie Nitramin. Das 3-Nitro- nthrachinon wird durch Eintragen in eine gekühlte Lsg. ınd konz. H_2SO_4 denitriert und geht über in *3-Nitro- achinon*, $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2 . C_6H_2(NH_2)(NO_2)$. e (aus Xylol), Smp. 305 bis 306°. In mäßig konz. H_2SO_4 Nitro-2-amidoanthrachinon durch N_2O_3 in *β-Nitroanthra-* O_4N (hellgelbe Nadeln, Smp. 180,5 bis 181°), verwandelt. t mit wäss. NH_4SH bei 100° das *2-Amidoanthrachinon*. itro-2-nitraminoanthrachinon in HNO_3 (1,52), leitet N_2O_3 t nach dem Einrühren der Reaktionsfl. in A. zum Sieden, *Nitro-1-oxyanthrachinon*, $C_{14}H_7O_5N = C_6H_4(CO)_2 . C_6H_2$ gelbe Kristallblättchen (aus Eisessig), Smp. 247 bis 248°. wärmen mit NH_4SH gelbe Blättchen von *3-Amido-1-oxy-* In den oben erwähnten Mutterlaugen von der Darst. des oanthrachinons findet sich das *1,3-Dinitro-2-nitramino-* $C_{14}H_6O_8N_4 = C_6H_4(CO)_2 . C_6H(NO_2)_2 . NHNO_2$. Dasselbe n dem Abdestillieren des Acetons im Vakuum ausäthern. tronitraminoanthrachinon allein gewinnen, so nitriert man nthrachinon mit HNO_3 (1,52) bei 35 bis 40°. Dasselbe e, bei 99° verpuffende Kristalle. Beim Eintragen in ein Phenol und konz. H_2SO_4 gibt es das *1,3-Dinitro-2-amido-* $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2 . C_6H(NO_2)_2(NH_2)$, gelbe, zu- nen (aus Eisessig), Smp. 279 bis 280°. Löst sich in sd. nit roter Farbe und liefert ein rotes, wasserempfindliches

$(CO)_2 . C_6H(NO_2)\lessgtr^{NH}_{NOONa}$. Wird Dinitroamidoanthra- asserbadwärme mit NH_4SH behandelt, so gelangt man *iamidoanthrachinon*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$, schwarze Nadeln (aus Aus der Eisessig-HNO_3-Mutterlauge des aus β-Amido- ınd HNO_3 (1,52) bei 35 bis 40° dargestellten 1,3-Dinitro- thrachinons scheiden sich beim längeren Stehen gelbrote, uffende Nadeln ab, die das *3-Nitro-1-oxy-2-nitramino-* $C_{14}H_7O_7N_3 = C_6H_4(CO)_2 . C_6H(OH)(NH.NO_2)NO_2$, dar- mit Alkalien fuchsinrote Lsgg. und wird durch Phenol i gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. 2. *Nitrierung om-1,5-diaminoanthrachinon.* Hierbei entsteht *2,6-Di- initro-1,5-dinitraminoanthrachinon*, $C_{14}H_4O_{10}N_6Br_2$ $NO_2)(Br) . C_6H(CO)_2C_6H(Br)(NO_2)(NHNO_2)$. Über das inigt, bildet es ein bräunlichgelbes, bei 142 bis 143° ver- er, das sich in Alkalien und NH_3 unter Salzbildung löst

und aus solchen Lsgg. durch Mineralsäuren wieder abg *Salze*: $C_{14}H_2O_{10}N_6Br_2Na_2$, rotbraune Kristalle; $C_{14}H_2O_{1}$ Na-Salz ähnlich, besitzt einen mehr braunvioletten Farbe $C_{14}H_{10}O_{10}N_8Br_2$, kleine breite Spindeln; Ba-Salz, gelb spindeln; Pb- und Ag-Salz, ziegelrotes Kristallpulver. mit Phenol, Cumol oder Nitrobenzol wird das Dibromdini anthrachinon denitriert und liefert das *2,6-Dibrom-4,8-* *aminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_6N_4Br_2 = (NH_2)(NO_2)(Br)$ $(Br)(NO_2)(NH_2)$, rote, metallisch glänzende Kristalle. *des 2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-diaminoanthrachinons.* zum *2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-dinitraminoanthrachinon*, $= (NO_2NH)(Br_2).C_6H(CO)_2C_6H(Br_2)(NHNO_2)$, hellgelb nisches, bei 166° verpuffendes Pulver, das Salze bildet u sd. alkoh. HCl denitriert wird. 4. *Nitrierung des 1,5-* *chinons.* Hierbei entsteht *2,4,6,8-Tetranitro-1,5-dini* *chinon*, $C_{14}H_4O_{14}N_8 = (NO_2NH)(NO_2)_2C_6H(CO)_2(N$ gelbes, feinkristallinisches Pulver. Das mit Eisessig a in eine gut gekühlte Mischung von Phenol und H_2SO Nitramin gibt bei dieser Denitrierung das *2,4,6,8-Tet* *aminoanthrachinon* (dunkles Pulver).

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludw Verfahren zur Darstellung von Nitronitraminen bzw. Anthrachinonreihe. [D. R.-P. Nr. 146848][1]). — Auß Patenten Nr. 111866[2]) und Nr. 121155[3]) aufgeführten derivaten lassen sich auch andere Amido- bzw. Alph chinone, ferner Halogensubstitutionsprodd. und Sulfosäure nitrieren. Bei Anwendung von überschüssiger HNO_3 erh nitramine bzw. Nitramine der Anthrachinonreihe, mit im Kern nitrierte Verbb.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludw Verfahren zur Abspaltung der an den Stickstoff geb gruppe(n) aus Nitraminen der Anthrachinonreihe. [D.R.-P. — Nitramine der Anthrachinonreihe werden mit indiffer mitteln oder für sich oder bei Ggw. von Säuren mit so behandelt, die nitrierbar oder geeignet sind, die abzuspa gruppe(n) aufzunehmen.

R. Scholl und H. Berblinger. Über die Bromieru amidoanthrachinons[5]). — In dieser Arbeit werden der Bildungsmechanismus und einige Derivate der geb amidoanthrachinone beschrieben. *2,6-Dibrom-1,5-diami* $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$, entsteht, wenn man auf die Eisessiglsg anthrachinon Brom einwirken läßt und das Reaktionspr Zeit mit Bisulfit digeriert, oder wenn man Bromdämpf Diamidoanthrachinon einwirken läßt und das hierbei ents Pulver erst mit Bisulfitlauge digeriert, dann mit W. nach blaue Nadeln mit metallischem Glanz und rotem Strich (a Smp. 274°. Bei dem oben erwähnten braunen Bromprod

[1]) Patentbl. 25, 22. — [2]) Daselbst 21, 956. — [3]) Dase [4]) Daselbst 25, 205. — [5]) Ber. 37, 4180—4184.

den Ammoniumperbromiden analoge Brombildung oder um g. handeln. Kocht man Dibromdiamidoanthrachinon mit ydrid, so erhält man *2,6-Dibrom-1,5-tetraacetyldiamido-* $C_{22}H_{16}O_6N_2Br_2$, gelbe, prismatische Nädelchen. Ein *brom-1,5-diamidoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$, kann man ch Bromierung von 1,5-Diamidoanthrachinondisulfosäure itigem Ersatz der Sulfogruppen durch Br erhalten, oder s obige braune Perbromid mit W. kurze Zeit stehen läßt. enzol wird das Tetrabromprod. von beigemengtem Di- rennt. Der Tetrabromkörper bildet grün-bronzeglänzende beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das *2,4,6,8-Tetra-raacetyldiamidoanthrachinon*, $C_{22}H_{14}O_6N_2Br_4$, hellgelbe *Tr.*

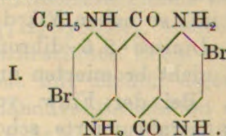
l und F. Kačer. Über das 2,3-Diaminoanthrachinon und der Anthrachinonreihe [1]). — Vff. haben 2,3-Diaminoanthra- iketonen zu Azinen kondensiert, um festzustellen, ob solche rch Reduktion in indanthrenähnliche blaue Farbstoffe ver- n. Der Versuch ergab ein negatives Resultat. *2,3-Di-inon*, $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(NH_2)_2$, erhält man, 2-aminoanthrachinon mit einer Na_2S-Lsg. im sd. Wasser- durchgerührt und das braunrote Pulver aus sd. Nitrobenzol t wird. *Sulfat*, $C_{14}H_{14}O_{10}N_2S_2$, graues Kristallpulver. $C_{18}H_{14}O_4N_2$, Kristalle (aus Nitrobenzol). Das Diamino- gibt in Eisessig mit Phenanthrenchinon das *9',10'-Phen-thrachinonazin*, $C_{28}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(N)_2C_{14}H_8$, Kristalle (aus Nitrobenzol), beim Pulverisieren stark elek- nz. H_2SO_4 mit karmoisinroter Farbe l. Das Phenanthro- nonazin gibt mit alkalischer Hydrosulfitlsg. einen braunen derschlag. Beim Erhitzen von Diamidoanthrachinon mit on in Eisessiglsg. erhält man *1',2'-Naphto-2,3-anthra-* $C_{24}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(N)_2.C_{10}H_6$, kleine, gelbe (aus Nitrobenzol), in konz. H_2SO_4 mit blaustichig carmin- Aus Benzil und Diamidoanthrachinon entsteht *αβ-Di-thrachinoxalinchinon*, $C_{28}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(N_2)$ llbraune, kleine Nadeln bzw. sehr feine, hellgelbe Kristalle, *Tr.*

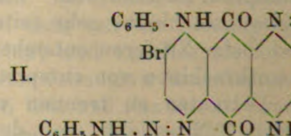
l und A. Krieger. Konstitution des Dibrom-1,5-di- inons [2]). In dieser Arbeit handelt es sich darum, die des beim Bromieren von 1,5-Diamidoanthrachinon ent- romprod. zu ermitteln. Da die Darst. des reinen 2,6-Di- inoanthrachinons sehr zeitraubend ist, so haben Vff. das od. beim Nitrieren entstehende 4,8-Dinitro-2,6-dibrom- oanthrachinon von entsprechenden, nicht bromierten und n Derivaten zu trennen versucht. Bei der Einw. von sich 3 Nitramine, von denen das tetrabromierte schon h. HCl denitriert, d. h. in Tetrabromdiaminoanthrachinon delt wird. Die beiden anderen Nitramine bleiben un- d können von dem Tetrabromprod. infolge ihrer Löslich-

', 4531—4534. — [2]) Daselbst, S. 4681—4686.

keit in NH_3 getrennt werden. Die so resultierenden Ni
man mit Hilfe ihrer verschieden l. NH_4-Salze. Das
Dibromdinitrodinitraminoanthrachinons scheidet sich in v
aus, während das Salz des nicht bromierten Nitramins
Das *NH_4-Salz des 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitramin*
$C_{14}H_{10}O_{10}N_8Br_2$, bildet derbe Kristalle. Dieses wird, m
gerieben und in eine Lsg. von Phenol in H_2SO_4 eingetra
und liefert das früher schon beschriebene *2,6-Dibrom*
1,5-diaminoanthrachinon. Reduktion des Dibromdinitro
chinons oder Einw. denitrierender und red. Mittel führt
über in *2,6-Dibrom-1,4,5,8-tetraminoanthrachinon*, C
$= C_6HBr(NH_2)_2(CO)_2C_6HBr(NH_2)_2$, violette, metalli
Nadeln oder blaue bronzeglänzende, würfelähnliche Rh
Nadeln (aus Chinolin). Zur Darst. dieser Verb. red. Vf
dinitrodiamidoanthrachinon mit wäss. K_2S oder ließen au
des 2,6-Dibrom-1,5-dinitraminoanthrachinons entwe
Phenylhydrazin einwirken. Mit C_6H_5COCl gibt das Dil
anthrachinon bei 130° die *Tetrabenzoylverb.* $C_{42}H_{26}O_6N_4$
braunes Pulver, Kristalle (aus Nitrobenzol). Daß im
Tetramin die (NH_2)-Gruppen in p- und die Br-Atome
stehen, beweist die Indifferenz des Tetramins gegen Phen

R. Scholl und A. Krieger. Über das Verhalten
gruppe bei der Einwirkung aromatischer Basen auf 2,6-
nitro-1,5-dinitraminoanthrachinon [1]. — Läßt man primä
Basen auf obige Verb. einwirken, so wird die Gruppe N
unter vorausgehender Isomerisierung zu N—N.OH (mit O-Brücke) in d
gruppe N:N.NHR verwandelt. Bei Dimethylanilin
Nitramingruppe die Azoxydimethylanilingruppe ein. Bei
Anilin auf 2,6-Dibrom-4,8-dinitro-1,5-dinitraminoant
stehen ein blauer und grüner Farbstoff, sowie *Azophe*
(Smp. 242°). In dem blauen Farbstoffe liegt ein *2,6-*
amido-4,8-dianilidoanthrachinon, $C_{26}H_{18}O_2N_4Br_2$ (I),
bildet, nachdem es von dem grünen Farbstoffe durch
ist, blaue Kristalle (aus Nitrobenzol). Wird beim Sulfu
H_2O-lösliche Sulfosäure verwandelt, die Wolle grünblau
Bildung des genannten blauen Farbstoffs hat Anilin de
die Nitramingruppen und substituierend auf die Nitrogrup
gewirkt.

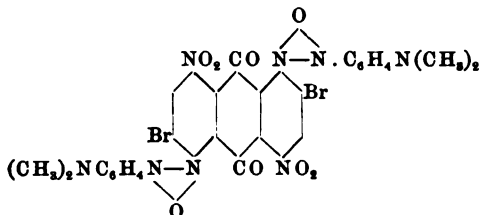
I. 

II. 

Einw. von Anilin bei 100° auf das Nitramin bzw. auf die
stehende Nitraminsäure führt zum *2,6-Dibrom-4,8-d*
chinon-1,5-bisazoanilid, $C_{38}H_{26}O_2N_8Br_2$ (II). Blaugrün

[1] Ber. 37, 4686—4692.

s Pulver, schm. bei Wasserbadwärme zu einer bald , blauvioletten, metallisch glänzenden Masse zusammen, die i 300° noch nicht wieder schm. und in Anilin mit blauer Neben dem Bisazoanilid erhält man als Nebenprod. noch *zol.* Läßt man auf das NH_4-Salz des Nitramins p-Toluidin es letzteren reagieren, so bildet sich blaues, aus mikro-Nädelchen bestehendes *2,6-Dibrom-1,5-diamido-4,8-di-nthrachinon*, $C_{28}H_{22}O_2N_4Br_2$. Wird das NH_4-Salz des it sd. Dimethylanilin behandelt, so entsteht *2,6-Dibrom-nthrachinon-1,5-bisazoxydimethylanilin*, $C_{30}H_{22}O_8N_8Br_2$



e, mikrokristallinische, kugelige Aggregate, die beim Er-200° oder beim mehrstündigen Kochen mit Nitrobenzol in nte *2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-diaminoanthrachinon*, Br_2, übergehen. *Tr.*

nfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. zur Darstellung von am Stickstoff methylierten Amido-en. [D. R.-P. Nr. 156056] [1]). — Läßt man auf Amidoanthra-OH in mineralsaurer Lsg. einwirken, so erhält man *am N midoanthrachinone*, $C_{14}H_9NHCH_3$. *Oett.*

nfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. ır Darstellung stickstoffhaltiger Anthrachinonderivate. [D. 8079] [2]). — Durch Erwärmen von Anthrachinon mit pri-atischen Aminen (zweckmäßig bei Ggw. eines Kondensations-lt man neue Kondensationsprodd., welche als Ausgangsprodd. fe hohen technischen Wert besitzen. *Oett.*

er und R. Scholl. Über einige Diazoniumsalze der Anthra-). — Vff. beschreiben die folgenden Verbb. *Saures Anthra-azoniumsulfat*, $C_{14}H_8O_6N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3N_2 . SO_4H$, nn man die aus 1-Amidoanthrachinon erhaltene Diazosulfat-Gemisch von A. und Ä. einfließen läßt. Hellgelbes, kri-Pulver. Gibt beim schwachen Erwärmen mit verd. H_2SO_4 das Anthrachinon. Aus obigem Diazosalz erhält man mit as *Anthrachinon-1-azo-β-naphtol*, rote Kristalldrusen, mit s *Anthrachinon-1-azo-α-naphtol* (schokoladenbraunes Pulver), ntsteht das *Na-Salz der Anthrachinon-1-azo-β-naphtol-R.* Aus 1,5-Diamidoanthrachinon erhält man beim Diazo-*aure Anthrachinon-1,5-bisdiazoniumsulfat*, $C_{14}H_8O_{10}N_4S_2$. $C_6H_3(CO)_2C_6H_3N_2 . SO_4H$, orangefarbene Kristalle, die bei erpuffen. *Anthrachinon-1,5-bisazo-β-naphtol*, $C_{34}H_{20}O_4N_4$,

---

tbl. **25**, 1825. — [2]) Daselbst, S. 355. — [3]) Ber. **37**, 4185—4187.

kleine, metallisch glänzende, spindelförmige Kris *1, 5-bisazo-α-naphtol*, Kristalle (aus Nitrobenzol), blauer Farbe l. *Anthrachinon-1, 5-bisazo-β-na* aus Diazosalz und R-Salz bereitet. Das Na-Salz roten Niederschlag.

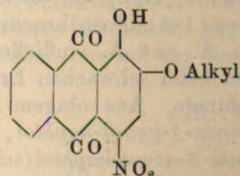
Badische Anilin- und Sodafabrik in Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen i dessen nicht hydroxylierte Derivate. [D. R.-P. Nr. erhitzt zur Gewinnung von *hydroxylierten Anthrac* oder dessen nicht hydroxylierte Derivate in Ggw. dessen Salzen und salpetriger Säure oder Nitrit mit oder ohne Zusatz von Arsensäure, Phosphor bzw. Arsen-, Phosphor-, Antimonverbb., Brauns anderen Oxydationsmitteln.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brü Verfahren zur Darstellung von Leukooxyanthrac Nr. 148792][2]). — p-Nitrooxyanthrachinone oder chinone oder deren Äther oder p-Nitroamidoanth anthrachinone werden so lange in saurer Lsg. Reaktionsmitteln behandelt, bis das Reaktionsprod.

R. Wedekind und Comp. in Uerdingen a. Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden [D. R.-P. Nr. 152175][3]). — Man erhält *Chlorderiv chinons*, der *Anthraflavinsäure* und der *Isoanthrafla* diese Oxyanthrachinone in alkalischer Lsg. mit unte behandelt.

R. Wedekind und Comp. in Uerdingen a Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden [D. R.-P. Nr. 153194][4]). — Auch das *1,7-Dioxya* durch unterchlorigsaure Salze in alkalischer Lsg. mag indessen nur ein Chloratom in der β-Stellung

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brü Verfahren zur Herstellung von 4-Nitroalizarin-2-al Nr. 150322][6]). — Durch Einw. von HNO_3 auf A erhält man *3-Nitroalizarin-2-alkyläther*,



Die neuen Nitroprodd. sollen als Ausgangsmateriali Alizarinfarbstoffen Verwendung finden.

Basler Chemische Fabrik in Basel. Verfa von Monoamido- und Monooxyanthrachinon und

[1]) Patentbl. 25, 1246. — [2]) Daselbst, S. 363. — [4]) Daselbst, S. 1159. — [5]) Siehe voranstehenden Auszug.

[D. R.-P. Nr. 148110][1]). — Monoamido- und Monooxy-
n und Halogenderivate derselben werden erhalten durch
n m-Amido- und m-Oxybenzoyl-o-benzoësäure oder deren
titutionsprodd. mit H_2SO_4. *Oett.*

erke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.
ır Darstellung von 1, 5- bzw. 1, 8-Amidooxyanthrachinon.
. 148875][2]). — Lsgg. der Alkali- oder Erdalkalisalze der
,8-Amidoanthrachinonsulfosäure werden mit Hydroxyden
ıen Erden unter Druck erhitzt. Das so erhaltene 1, 5- oder
yanthrachinon ist ein wertvolles Ausgangsprod. zur Darst.
ffen. *Oett.*

nfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.
zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone.
151511][3]). — Zwecks Darst. von *Triarylidoanthrachinonen*
ndensation von Purpurin, Oxyanthrapurpurin und Oxyflavo-
t primären aromatischen Aminen bei höherer Temperatur
r Einwirkungsdauer als im Patent Nr. 86150[4]) ausgeführt.
Oett.

nfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.
zur Darstellung von p-Amidooxyanthrachinon und von
ooxyanthrachinonen. [D. R.-P. Nr. 154353][5]). — Behandelt
oanthrachinon oder α-Alkylamidoanthrachinone mit hoch-
rauchender H_2SO_4, so erhält man *p-Amidooxyanthrachinon*
amidooxyanthrachinone. *Sd.*

nfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.
ur Darstellung von p-Amidooxyanthrachinonsulfosäuren.
r. 155440][6]). — Statt des α-Amidoanthrachinons oder
derivate [D. R.-P. Nr. 154353][7]) werden die Sulfosäuren der
rodd. durch Einw. hochprozentiger rauchender H_2SO_4 in
e übergeführt. Die Prodd. sind sowohl als Farbstoffe wie
smaterialien für Farbstoffe von hohem Werte. *Oett.*

dländer und G. Schick. Über einige neue Anthracen-
— Vff. haben früher[9]) über die Spaltung der Reduktions-
lizarincyaningrüns und des *Alizarinirisols*, die aus *Chin-*
, p-Toluidinsulfosäure bzw. p-Toluidin bestanden, berichtet
die Konstitution nunmehr durch die Synthese zu kon-
Läßt man überschüssiges p-Toluidin in Ggw. von wenig
Chinizarinhydrür einwirken, so entsteht zunächst das ll.
Dihydrodi-p-toluidoanthrachinon, $C_6H_4[C(OH)]_2C_6H_2$
, das leicht durch Oxydation in *Ditoluidoanthrachinon*
rün) übergeht. Aus Eisessig erhält man letzteres in langen,
n von indigoblauer Farbe und Kupferglanz, Smp. 218°, mit
e in Chlf. und Bzl. l. Durch Sulfurieren lassen sich eine
O_3H-Gruppen einführen. Das Handelsprod. besteht zum
e aus Monosulfosäure. Wird *Chinizarinhydrür* mit der
en Menge p-Toluidin und wenig HCl auf 100° kurze Zeit

tbl. 25, 205. — [2]) Daselbst, S. 356. — [3]) Daselbst, S. 915. —
, 256. — [5]) Daselbst 25, 1494. — [6]) Daselbst, S. 1747. — [7]) Vgl.
en Auszug. — [8]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 218—221. —
429; vgl. JB. f. 1903, S. 1479.

erhitzt, so wird nur eine Phenolgruppe durch (NH
man die Reaktionsmasse in A., versetzt mit NaO
Leukoprod. mit Luft, so erhält man *Chinizarin*
.(NHC_7H_7), schöne, violettschwarze, metallglänzer
essig). Als *Anthrachinongrün G X* kommt ein der
ähnlicher grüner Säurefarbstoff in den Handel,
p-Toluidin, p-Toluidinsulfosäure und Chinizarinl
spalten wird und vermutlich deshalb der Formel (S
.(NHC_7H_7)(NHC_7H_6.SO_3H) entspricht. *Alizarinrein*
= $C_6H_4(CO)_2C_6H(Br)(NH_2)[NH.C_6H_3(CH_3).SO$
Nädelchen. Die hydrolytische Spaltung mit SnCl_2
über die Konstitution des Farbstoffes, wohl aber na
Bei Einw. von Bromdämpfen auf Amidoanthrachi
brom-α-amidoanthrachinon, $C_{14}H_5O_2(NH_2)Br_2$, ro
Xylol), Smp. 221°. Dieses liefert beim Kochen
schiedene Farbstoffe. Kristallisiert man nach den
den Rückstand aus Bzl. um, so gelangt man zum
2-bromanthrachinon, $C_{14}H_5O_2(NH_2)(NHC_7H_7)(Br)$,
Smp. 212°, dessen Monosulfosäure das Alizarinrein
Vff. haben noch am 1,5-Diamido- und 1,5-Di-p-
sowie am Anthrachinonviolett die hydrolytische
1,5-Di-p-toluidoanthrachinon wird in Eisessig du
aber nicht aufgespalten. Das *Reduktionsprod.* C_7
.C_6H_3NHC_7H_7, bildet braungelbe, bei 207° schm
Gleichfalls negativ verliefen die Spaltungsversuche
Verbb.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brü
Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Antl
Nr. 149780] [1]). — Die durch Einw. von Br od
Körpern auf 1,5- bzw. 1,8-Amidooxyanthrachinon
vate liefern bei der Kondensation mit aromatische
Anilin und p-Toluidin) und darauf folgender Su
blaugrüne Farbstoffe der Anthracenreihe.

Badische Anilin- und Sodafabrik in
Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Farbstoff
[D. R.-P. Nr. 148306] [2]). — Im Verfahren des Pa
werden statt der Nitroanthrachinone Oxyanthrach
Lösungsmittels mit Sulfosäuren aromatischer Amin

Badische Anilin- und Sodafabrik in
Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Antl
Nr. 151018] [4]). — Statt der Halogenamidoanthr
Verfahren des Patentes Nr. 128753 [5]) Halogenoxy
mit Sulfosäuren aromatischer Amine kondensiert.

Badische Anilin- und Sodafabrik in
Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe
[D. R.-P. Nr. 151384] [6]). — Die durch Einw. von
anthrachinonsulfosäuren in wäss. Lsg. hergestell

---

[1]) Patentbl. 25, 523. — [2]) Daselbst, S. 363. —
[4]) Daselbst 25, 747. — [5]) Daselbst 23, 481. — [6]) Dase

romatischen Aminen kondensiert. Die Kondensationsprodd. nachträglich sulfiert werden. *Oett.*

:he Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. :ur Darstellung von Anthracenfarbstoffen. [D. R.-P. [1]). — Die aus Anthrachinon-β-monosulfosäure durch Einw. SO_4 und Hg oder Hg-Salzen bei Ggw. von Arsen- oder e und HNO_2 erhältliche Polyoxyanthrachinonsulfosäure matischen Amidoverbb. behandelt.

1em weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel 155572][2]) können auch die Sulfosäuren der aromatischen Polyoxyanthrachinonsulfosäure kondensiert werden. Die rotstichiger als die nach dem vorstehenden Patent er- *Oett.*

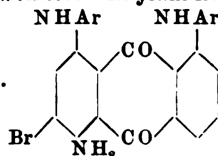
ıfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-)arstellung von Kondensationsprodukten aus Anthrachinon- und primären aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr 147277][3]). hren des Patentes Nr. 136872 kann das p-Toluidin auch primäre aromatische Amine ersetzt werden. Die Konden- leichter vor sich bei Ggw. eines Kondensationsmittels und ionsmittels. Die erhaltenen Prodd. sollen zur Darst. von /erwendung finden. *Oett.*

ıfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-)arstellung von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der An- [D. R.-P. Nr. 147872][4]). — Behandelt man den nach 29845[5]) durch Oxydation des dort beschriebenen blauen erhaltenen gelben Körper mit Halogenwasserstoffsäuren, so blaue, ungebeizte Baumwolle in der Küpe rein blau an- rbstoffe, welche sich durch große Chlorechtheit auszeichnen. *Oett.*

ıfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-)arstellung blauer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthra-). R.-P. Nr. 148767][6]). — Statt der im Patent Nr. 125578 p-Nitro-p-amidoanthrachinone werden Acidylderivate mit kondensiert und die Kondensationsprodd. mit Sulfierungs- ndelt. *Oett.*

nfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-)arstellung neuer stickstoffhaltiger Farbkörper der Anthra-). R.-P. Nr. 151512][7]). — Behandelt man das aus dem 1,5- ıthrachinon erhältliche Nitrobromid nach dem Verfahren Nr. 126803[8]) mit Arylaminen, so wird die Nitrogruppe Halogenatom durch den Rest des verwendeten Arylamins

man erhält eine Reihe blauer Farbbasen.



tbl. 25, 1845. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 21. — [4]) Da- — [5]) Daselbst 23, 690. — [6]) Daselbst 25, 363. — [7]) Daselbst, Daselbst 23, 139.

Die Farbbasen liefern Sulfosäuren, welche sich vo
Nr. 126803[1]) und 127439[2]) durch ihre wesentli
dadurch unterscheiden, daß sie auf Wolle bei küns
erscheinende Nuancen liefern.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. C
fahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Farbstof
thracenreihe. [D. R.-P. Nr. 151513][3]). — Durch
rierungsmitteln erhält man aus den nach dem
erhältlichen *Arylidoamidoanthrachinonderivaten* Fa
Wolle in bei künstlichem Lichte klaren Tönen fär

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. C
fahren zur Darstellung von Oxazinderivaten de
[D. R.-P. Nr. 153517][5]). — Erhitzt man 1-Aryli
anthrachinone und deren Derivate unter Zusatz
ziehender Mittel, so gewinnt man *Oxazinderivate*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Br
Verfahren zur Darstellung von Polyoxyanthrac
R.-P. Nr. 149781][6]). — In die aus 1,5- bzw. 1,
sulfosäuren erhältlichen Oxyanthrachinonchinolin
handlung mit sulfierenden Mitteln und darauf f
erhaltenen Sulfosäuren mit Alkalien oder alkal
Hydroxylgruppen eingeführt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. C
fahren zur Darstellung von sauerfärbenden Farbs
reihe. [D. R.-P. Nr. 152013][7]). — Man erhält
Farbstoffe der Anthracenreihe, wenn man in dem V
Nr. 103395[8]) das *p-Dinitroanthrarufin* durch dess

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. C
fahren zur Darstellung von Farbkörpern der Ant
Nr. 153770][9]). — Im Verfahren des Patentes
1-Nitro-2,4-dioxyanthrachinon durch *Purpurin* er

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. C
fahren zur Darstellung einer neuen Purpurin-α-
Nr. 155045][11]). — Die Anthrachinon-α-sulf
Nr. 149801[12]) wird mit hochprozentiger rauchen
und das entstandene Zwischenprod. in bekannter

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Br
Verfahren zur Darstellung von Anthrachrysondia
Nr. 155633][13]). — Das Verfahren des Patentes Nr.
auf die Alkalisalze von nitro- und halogensubstituie
übertragen werden, indem auch hier — statt des

---

[1]) Patentbl. 23, 139. — [2]) Daselbst, S. 829. — [3])
[4]) Vgl. voranstehenden Auszug (Patentbl. 25, 975). —
— [6]) Daselbst, S. 523. — [7]) Daselbst, S. 1015. — [8]
[9]) Daselbst 25, 1845. — [10]) Daselbst 24, 921. — [11])
[12]) Daselbst, S. 650. — [13]) Daselbst, S. 1738. — [14]) Da

lediglich Dialkyläther entstehen. Sehr wertvoll für die Darst. en sind besonders die auf diese Weise erhaltenen Dialkyl- *itroanthrachryson* und *Tetrabromanthrachryson*. Letzteres rch Erhitzen mit primären aromatischen Aminen blaue *Oett.*

nann. Über eine auffallende Labilität der Amidogruppe[1]). daß bei der *Diamidoanthrachrysondisulfosäure* der Aus- H_2)- gegen (OH)-Gruppen in alkalisch verd. oder konz. entan, in sehr stark verd. saurer Lsg. langsam, beim Er- i gewöhnlicher Temperatur bei vermehrter oder gehinder- auch in Ggw. von Bisulfit erfolgt, in weniger verd. saurer ber nicht eintritt. *Tr.*

che Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. r Darstellung von Acidylderivaten der Rufigallussäurealkyl- P. Nr. 151724][2]). — Man läßt Acidylierungsmittel (Essig- l, Benzoylchlorid usw.) auf Rufigallussäurealkyläther ein- erhaltenen Acidylderivate der Rufigallussäure, besonders b., sollen in der Medizin als purgierende Mittel dienen. *Oett.*

irch. Die Oxymethylanthrachinondrogen und ihre Wert- . — Vf. führt nochmals den von ihm früher schon auf- z an, daß in der Gruppe der Abführmittel, welche Senna, eum und Aloë umfaßt, die reinen Oxymethylanthrachinone coside die abführende Wirkung der betreffenden Drogen e Oxymethylanthrachinone, besonders das *Emodin*, nähern dem Ideal eines Abführmittels. Rhabarber, Senna und drogen enthalten Oxymethylanthrachinone frei und als de, Aloë liefert hingegen unter gewissen Bedingungen aber quantitativ. Für diese beiden Drogengruppen hat erfahren zur Wertbestimmung ausgearbeitet. Für *Rheum* e der früheren spektralanalytischen Methode eine kolori- geschlagen. Diese in Gemeinschaft mit Cristofoletti aus- ethode besteht darin, daß man den Rhabarber mit verd. SO_4 kocht und nach dem Erkalten ausäthert, bis der beim Durchschütteln mit KOH nicht mehr rot gefärbt ochen der ausgeätherten Fl. wird nochmals wiederholt, da ue Mengen von Oxymethylanthrachinonen frei gemacht imaliges $^1/_4$ stündiges Kochen ist zur Spaltung der Anthra- reichend. Nach dem zweiten Kochen äthert man von chüttelt die vereinigten Ätherauszüge mit verd. Alkali so ses nicht mehr gefärbt wird. Die vereinigten alkalischen n auf 500 ccm auf. Von dieser Urlsg. verd. man 100 ccm verd. nun von dieser Normallsg., bis ihre Farbe der entspricht. Für *Aloë* hat Vf. in Gemeinschaft mit Hoff- de Methode benutzt, die auf einer möglichst quantitativen des Harzes beruht. Aloë wird mit CH_3OH maceriert; als-

. Centr.-H. 45, 295—297. — [2]) Patentbl. 25, 904. — [3]) Pharm. 236, 249—252, 265—267; Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 277—284.

dann erhitzt man auf 50 bis 60°, fügt Chlf. hi
gießt nach dem Absitzenlassen die Chlf.-Lsg. ab
Prozedur noch viermal bis zur Erschöpfung. Die
lungen werden vom Chlf. befreit, der Rückstand
und gewogen. Der Rückstand ist kein reines Al
Menge desselben vermittelst der Schoutetensc
Aloin mit konz. Boraxlsg. eine gelbe Lsg. mit gr
Zur Schätzung des Gehalts an Anthrachinonder
weis der Natur der Aloinbegleiter benutzte Verf
sche Bestimmung, die auf der Bildung von Chr
hitzen mit HNO_3 beruht. Durch solche Versuc
daß etwa die Hälfte der das Aloin in der Aloë beglei
Methylalkohol löslichen Substanzen ebenfalls Anth

A. Tschirch. Studien über den Rhabarber u
Chemischer Teil. Untersuchung der Rhizome und
kultivierten Rheumarten [1]). — Diese in Gemeinsc
ausgeführten Versuche ergaben im Rhizom von
Chrysophansäure, nebst deren Methyläther, *Emodi*
$C_{15}H_{10}O_5$ (federartige Kristalle, Smp. 212°, offen
Rhabarberon von Hesse), *Rheïn*, $C_{15}H_{18}O_6$ (sc
Smp. 314°). Mit Essigsäureanhydrid gab Rheïn d
$(C_2H_3O)_2O_6]$, hellgelbe Nädelchen, Smp. 247 bis
Rheum officinale Baillon wurden die gleichen Best
Rhizom gefunden, während die Wurzeln von dies
Bestandteile mit Ausnahme von Emodin enthiel
und Früchte der genannten Rheumarten gaben be
Prüfung keine irgendwie bemerkenswerte Menge
chinonen. In den frischen Rhizomen läßt sich le
weisen. Der zweite Teil der in Gemeinschaft m
ausgeführten Versuche behandelt die Bestimmun
an Oxymethylanthrachinonen. Zu diesem Zwecke
proben mit 5%iger H_2SO_4 am Rückflußkühler ge
methanthrachinone mit Ä. ausgeschüttelt und d
dem Ausschütteln mit 5%iger wäss. KOH kol
n-Emodinlsg. verglichen.

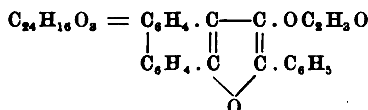
P. A. A. F. Eijken. Untersuchung von
Rhabarber (Rheum palmatum β-tanguticum u
Baillon [2]). — In Rheum palmatum wurde die Ggw
(Smp. 162°), *Emodin* (Smp. 250°), *Isoemodin*,
Nadeln, aus Toluol, Smp. 212°), *Rheïn*, $C_{15}H_8O$
Pyridin, Smp. 314°), und von Anthraglucosiden, die
Spaltung Chrysophansäure, Emodin und Rheïn
gleichen Substanzen, Emodin ausgenommen, fande
von Rheum officinale Baillon; die Wurzeln enthie
Isoemodin und Rheïn. *Diacetylrheïn*, $C_{15}H_6O_6(C_2H$
Smp. 247 bis 248°.

[1]) Pharm. Post 37, 441—444, 453—454, 469—470.
41, 177—181, 197—209; Ref. Chem. Centr. 75, I, 107

he Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. r Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. [1]). — Durch Einw. von rauchender HNO_3 und HCl auf ntsteht zunächst ein Oxydationsprod. des darzustellenden *rens.* Das hieraus erhältliche Chlorindanthren gibt mit eduktionsmitteln eine im Vergleich zu dem Farbstoff des 138167 [2]) leichter l. Hydroverb., welche eine bessere Ver- dieses Farbstoffes bedingt. *Oett.*

ner. Untersuchungen in der Phenanthrenreihe [3]). — Vf. f kritische Bemerkungen, die Julius Schmidt an die hinonderivate, welche vom Vf. und seinen Schülern früher vorden sind, knüpft. Es handelt sich hierbei in der Haupt- ebensächliche Schmelzpunktskorrekturen, die vom Vf., früheren Versuche kontrolliert hat, beantwortet werden. ner und Kunz gemachte und von Schmidt widerlegte Amidophenanthren sich nicht diazotieren läßt, hat sich als iesen. *Tr.*

s Robert Japp u. James Wood. Notiz über einige en von Phenanthrenchinon mit Ketonverbindungen [4]). — en Kondensationen Alkali in manchen Fällen unwirksam Vff. häufig die gewünschte Rk. mit Essigsäureanhydrid, $_2SO_4$ beigemischt ist, erreicht. Eine Mischung von Aceto- Phenanthrenchinon gibt mit diesem Reagens langsam bei Temperatur, rascher bei 40°, das *3-Acetoxy-2-phenyl-4,5-di- ran*



(aus Bzl.), Smp. 232°. Aus Phenanthrenchinon und Ben- äthylester erhält man *Diphenylendibenzoylmuconsäureäthyl-* β, γ-diphenylen-α, δ-dibenzoylbutadiën-α, δ-dicarboxylat), $C_{14}H_8[C(COC_6H_5).CO_2C_2H_5]_2$, rechteckige Platten (aus 70 bis 174°, erstarrt und schm. dann scharf bei 223°. ht eine isomere Verb., die aus Eisessig in dünnen Nadeln nd bei 223,5° schm. Unter den obigen Bedingungen ent- Kondensationsprodd. von Phenanthrenchinon mit Acetessig- ster und analogen Verbb. *Tr.*

Schmidt. Die Bromderivate des Phenanthrenchinons [5]). rbeit werden die von Vf. und Junghans bzw. G. Ladner Versuchsergebnisse besprochen. Zum Schluß enthält die e tabellarische Übersicht über die nunmehr mit Sicherheit omderivate des Phenanthrenchinons und die denselben ent- Bromdiphensäuren. *Tr.*

Schmidt und Erhard Junghans. Über das Phenan- bromid [6]). — Die Einw. von überschüssigem Brom auf

---

l. 25, 1747. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1487. — [3]) Ber. 37, [4]) Chem. News 90, 291. — [5]) Ber. 37, 3551—3556; vgl. be- heren Arbeiten JB. f. 1903, S. 1487 ff. — [6]) Ber. 37, 3556—3558.

trockenes oder mit wenig W. vermischtes Phenanthrenchin
Temperatur (Eiskühlung) liefert ein Dibromadditionsprod
von den Vff. als *Phenanthrenchinondibromid* bezeichnet v
entspricht der Zus. $C_{14}H_8O_2Br_2 = \begin{matrix} C_6H_4-CO \\ \cdot \quad\quad | \\ C_6H_4-COBr_2 \end{matrix}$. Infol
Abspaltbarkeit des Broms besitzt das Dibromid alle Eig
Phenanthrenchinons.

Julius Schmidt und Erhard Junghans. Übe
phenanthrenchinon und seine Abkömmlinge [1]). — Die Einv
Br auf die wäss. Suspension des Phenanthrenchinons b
schlossenen Rohre liefert ausschließlich das *2-Bromphe*
$C_{14}H_7O_2Br$, orangerote Blättchen (aus Eisessig), Smp.
Der Konstitutionsbeweis ergibt sich daraus, daß das gen
weiterer Bromierung in *2,7-Dibromphenanthrenchinon*
(Smp. 323°), übergeht. Kocht man 2-Bromphenant
o-Phenylendiaminchlorhydrat in alkoh. Suspension, so bild
phenanthrophenazin, $C_{20}H_{11}N_2Br = \begin{matrix} C_6H_4 —— C:N \\ \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ C_6H_3(Br)-C:N \end{matrix} \rangle C_6$
zu Bündeln vereinigte Nädelchen, Smp. 252 bis 254°.
phenanthrenchinonmonoxim, $C_{14}H_8O_2NBr$, kristallisiert in
verfilzten Nädelchen, Smp. 163 bis 164°. *2-Bromphe*
monophenylhydrazon, $C_{20}H_{13}ON_2Br$, rote Nädelchen, Sm
wird durch Einw. von Phenylhydrazinchlorhydrat erhalte
Chinon durch freies Phenylhydrazin glatt zu 2-Bromhyd
chinon red. wird. Da die genannte Verb. sehr unbeständig i
mittels Essigsäureanhydrid in das *2-Brom-9,10-diacet*
(2-Bromdiacetylhydrophenanthrenchinon), $C_{18}H_{13}O_4Br$, üb
Bündeln vereinigte Nädelchen, Smp. 178 bis 179°. Lä
NH_3 in der Kälte mit fein gepulvertem 2-Bromphe
reagieren, so resultiert *2-Bromphenanthrenchinonmo*
$ONBr = (C_{14}H_7Br)(O)(NH)$, goldgelbe, glänzende Näd
Smp. 169° unter Gasentw. *Dibromphenanthrazin*,
$= C_{14}H_7(Br) \langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \rangle C_{14}H_7(Br)$, gewinnt man beim 10stün
von 2-Bromphenanthrenchinon mit alkoh. NH_3 im Ro
140°. Lange, dunkelgelbe, diamantglänzende Nadeln,
H_2SO_4 mit blauvioletter, in der Wärme mit kornblum
gelöst werden. Erhitzt man 2-Bromphenanthrenchinon
4 Proz. SO_3-Gehalt auf 100°, so erhält man neben wen
vorwiegend Monosulfosäure, während H_2SO_4 mit 35 Pr
wöhnlicher Temperatur in der Hauptsache Disulfosäure li
phenanthrenchinonmonosulfosäure, $C_{14}H_6(Br)(SO_3H)O_2$,
kristallinische Masse, ll. in W., die bei intravenöser Be
phinähnliche Wirkung besitzt. *2-Bromphenanthrenchin*
$C_{14}H_5Br(SO_3H)_2 . O_2$, dunkel gefärbt, hygroskopisch.
tion des 2-Bromphenanthrenchinons mit CrO_3 entsteht die

[1]) Ber. 37, 3558—3567.

$)_4Br$, schneeweiße, glänzende Blättchen, Smp. 238 bis 239°, $I_7BrO_4Ag_2$, weiße Nadeln. *Tr.*

Schmidt und Erhard Junghans. Über das 2,7-Di-
ırenchinon und seine Abkömmlinge [1]). — Bei Einw. von die wäss. Suspension des Phenanthrenchinons im Rohr bei sowie durch weitere Bromierung von 2-Bromphenanthren- man *2,7-Dibromphenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_2Br_2$, rotgelbe, nzende Nadeln, Smp. 323°. Um die Konstitution der ge- . zu beweisen, wurde 2,7-Dinitrophenanthrenchinon über nd Diazoverb. in die entsprechende Bromverb. verwandelt, r sich identisch erwies. Ferner liefert 2,7-Dinitrophen- bei der Oxydation mit CrO_3 die pp'-Dinitrodiphensäure, die Amido- und Diazoverb. in die pp'-Dibromdiphensäure ann, die auch aus obigem Dibromderivat erhalten wird. *phensäure*, $C_{14}H_8O_4Br_2$, weiße Blättchen, Smp. 277 bis ich bei der Oxydation von 2,7-Dibromphenanthrenchinon. -Bromphenanthrophenazin erhält man aus Dibromphenan- nd o-Phenylendiaminchlorhydrat das *2,7-Dibromphenanthro-* $H_{10}N_2Br_2$, gelblichgrüne Nädelchen, Smp. 294 bis 295°. *omphenanthrenchinonmonoxim*, $C_{14}H_2O_2NBr_2$, bildet gelb- Smp. 229 bis 230° unter Zers. *2,7-Dibromphenanthren- d*, $C_{14}H_7ONBr_2$, lange, rotbraune Nadeln, Smp. etwa 231 r Zers. *2,7-Tetrabromphenanthrazin*, $C_{28}H_{12}N_2Br_4$, aus nit alkoh. NH_3 im Rohr bei 140 bis 150° erhalten, mikro- lelchen (aus Nitrobzl.). *Tr.*

Schmidt und Gustav Ladner. Über das 3-Bromphen- und seine Abkömmlinge [2]). — Bei der Bromierung von in sd. Chlf. entsteht ein Gemenge von Bromverbb., aus Dibromphenanthren vom Smp. 146° isolieren läßt, das bei in Eisessiglsg. mit CrO_3 das *3-Bromphenanthrenchinon*, gelbbraune, glänzende Nadeln, Smp. 268°, liefert. Zum beweis wurde das Chinon durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ rst in m-Bromdiphensäure, dann mit $KMnO_4$ in p-Brom- ibergeführt. Die *m-Bromdiphensäure*, $C_{14}H_9O_4Br$, bildet , Smp. 257°, unter Zers. *3-Bromphenanthrenchinonmono-* $_2NBr$, feine, hellgelbe Nadeln, Smp. 198°. Das *3-Brom- nazin*, $C_{20}H_{11}N_2Br$, bildet gelbe Nadeln vom Smp. 249°. *Tr.*

Shrowder Pickles und Charles Weizmann. Die ıte von Naphtacenchinon [3]). — Die Bereitung solcher Verbb. Chlorierung oder Bromierung ist nicht ratsam, da die r Prodd. zu schwierig sich gestaltet. Es gelang den Vff., *naphtacenchinon*, [Strukturformel: CO Cl / CO] darzustellen, bei dem die

7, 3567—3570. — [2]) Daselbst, S. 3571—3572. — [3]) Chem. News auch JB. f. 1903, S. 1490 ff.

Stellung des Cl in folgender Weise ermittelt wurde. Ox
benzoësäure wurde mit PCl_5 in Chlornaphtoyl-o-benzoësäur
und diese durch Einw. von konz. H_2SO_4 unter H_2O-Abspalt
Chlornaphtacenchinon übergeführt.

Campherarten.

J. Zelikow. Über den Verlauf der Dehydratation de
— Zelinsky und Zelikow[2]) haben aus sekundären und te
holen mittels Oxalsäure die entsprechenden Kohlenwass
gestellt. Vf. hat die Dehydratation des *Menthols* und C
mittels Bernsteinsäure, Phtalsäure, Terephtalsäure, C
Camphersäure und Weinsäure untersucht. Es erwies si
diese Säuren mit Ausnahme der Weinsäure die Fähigkeit
genannten Alkohole in die entsprechenden Äthylenkohle
überzuführen. Die besten Resultate gab die Camphersäure;
Menthen zeigte $Sdp._{758}$ 168 bis 168,5°, $D._4^{16}$ 0,8141, [α]
n_D^{16} 1,4532. Nitrosochlorid, Smp. 117°. Ein Menthen mi
Konstanten ist bisher nur von Tschugaeff[3]) mittels de
methode erhalten worden. Die Rk. selbst besteht in
eines Zwischenprod. (sauren Esters) und dem Zerfall
Temperatursteigerung. Dementsprechend sind die Beding
wählen, daß sich der saure Ester aus dem neutralen bzw. d
wieder bilden kann, das ist bei Anwesenheit freier Säure
schauung konnte durch Versuche bestätigt werden. We
statt des sauren Esters seine Salze zers., wodurch die Al
beim Zerfall erschwert wird, so ergibt sich als Hauptprod.
der Kohlenwasserstoff. Vf. weist auch auf die Analogie hin,
dem Chemismus der Einw. freier Essigsäure bei der Spaltun
Amyls in Säure und Amylen und dem von ihm untersucht
mus der Dehydratation mittels mehrbasischer Säuren vor
Dehydratation des *Menthols* wurde durch Erhitzen des Men
betreffenden Säure, die des *Caprylalkohols* durch Zutropf
die erhitzte Säure bewerkstelligt. In nachstehender Tab
Temperatur, bei der die Dehydratation stattfindet, die Ausb
Eigenschaften des erhaltenen *Menthens* angegeben:

	Rk.-Temp.	Ausbeute	Sdp.
Bernsteinsäure . . .	200 bis 220°	fast quantitativ	166 bis 1
Citronensäure	166 bis 170°	etwa 70 Proz.	166 bis 1
Phtalsäure	140 bis 170°	70 Proz.	165 bis 1
Terephtalsäure . . .	bis 270°	50 Proz.	167 bis 1
Camphersäure	(vgl. oben)		

β-Methylcyklohexanol (100 g), Sdp. 172 bis 173°, liefert bei
abspaltung mittels Camphersäure bei 270 bis 280° *β-Met*

---

[1]) Ber. 37, 1374—1383. — [2]) Ber. 34, 1637. — [3]) Ber. 32
1900, S. 2031.

₅₇ 102°. $D._{4}^{16}$ 0,8002, $[\alpha]_D$ + 107,05, n_D^{16} 1,4443. Das aus
ol dargestellte *Caprylen* sd. bei 122 bis 124°. — Zur Auf-
Reaktionsverlaufes wurden die Zwischenprodd. (Ester) iso-
n beim Erwärmen der Säure mit dem A. bilden. 50 g Menthol
150 g Oxalsäure längere Zeit auf 110 bis 115° erhitzt, das
satz von W. abscheidende Öl in Ä. aufgenommen und mit
eschüttelt. Aus der äth. Lsg. wurde neben unverändertem
neutrale Mentholester der Oxalsäure, $C_{22}H_{38}O_4$, Smp. 68°,
us der sodahaltigen Lsg. schied verd. H_2SO_4 den *sauren*
$_{}O_4$, flüssig, aus, der sich nach einiger Zeit in den neutralen
xalsäure spaltet. Bei der Dest. gehen ausschließlich flüssige
nthol und neutraler Ester) bei 195 bis 222° über, kein
ei der Zers. in Ggw. freier Säure bei 130° entsteht fast
Menthen. Analog verliefen die mit Bernsteinsäure, Citronen-
lsäure und Camphersäure angestellten Versuche. Saurer
reester des Menthols, $C_{14}H_{24}O_4$, Smp. 59°, aus Ä.; saurer
ter, $C_{16}H_{22}O_4$, Smp. 110°; saurer Citronensäureester, $C_{16}H_{26}O_7$,
Camphersäureester, $C_{20}H_{34}O_4$, glasartige Masse. Versuche,
Ester bei Ggw. der einbasischen *Benzoësäure* zu zerlegen,
gebnislos. Der saure Phtalsäureester zers. sich, im Bomben-
0° erhitzt, fast quantitativ in Menthen und Phtalsäure. Die
ersuche, mit Weinsäure zu dehydratisieren, erklären sich aus
Zersetzbarkeit der Weinsäure bei höheren Temperaturen.
t. der *Ba-* und *Ca-Salze* des bernsteinsauren und campher-
hols wurde Menthen erhalten, neben Menthol, dessen Bil-
urch die Einw. von W. bzw. $Ba(Ca)(OH)_2$, das sich bei der
auf den sauren Ester erklärt. *Stlm.*

lekind und K. Greimer. Kritische Studien über die Ein-
dukte von Formaldehyd auf Menthol [1]). — Bisher sind vier
aldehydverbb. beschrieben worden: 1. *Methylendimenthyl-*
$_9.O.CH_2.O.C_{10}H_{19}$; 2. *Chlormethylmenthyläther*, $C_{10}H_{19}.O$
Mentholformaldehydverbb., die durch Auflösen von Form-
oder Trioxymethylen in verflüssigtem Menthol entstehen
e *Mentholformaldehydverb.*, $C_{10}H_{19}O.CH_2OH$, die aus Menthol
ormaldehydlsg. durch Kochen mit verd. HCl sich bilden soll.
Untersuchung erwiesen sich die unter 3. genannten Verbb.
Mischungen von Menthol mit Formaldehyd, nicht als
erbb. Die Grenze der Lösungsfähigkeit für Formaldehyd
nethylen in Menthol beträgt 12,5 Proz., das Trioxymethylen
ert sich dabei. Die Existenz der unter 4. genannten Verb.
ehr unwahrscheinlich, da Verbb. des Typus $R–O–C_2H_2OH$
Ausschluß von W. sicher zerfallen würden und auch Ver-
f., diese Verb. aus seinem Halogenwasserstoffester (2) durch
mit AgO zu gewinnen, ergebnislos verliefen. Die Verb.
vielmehr nach Untersuchungen der Vff. als ein Gemisch von
Proz. Methylendimenthyläther (1), Smp. 55 bis 56°, 3 bis
rmethylmenthyläther, 41 bis 44 Proz. Menthol und 2 bis
thylchlorid. Vff. schließen aus ihren Untersuchungen, daß

[1]) chr. angew. Chem. 17, 705—711.

Chlormethylmenthyläther, Sdp.$_{16}$ 160 bis 162°, und *Methyl*
äther die beiden einzigen mit Sicherheit bekannten und char
Verbb. des Menthols mit Formaldehyd sind.

Frank Tutin und Frederick Stanley Kipping. Die
isomeren l-Menthylamine und ihre Salze[1]). — Die durch Re
von l-Menthon entstehende Base besteht aus vier optis
Menthylaminen. Das durch Einw. von NH_4-Formiat au
dargestellte Menthylamin besteht aus den gleichen Isomere
Mengenverhältnissen. Erklärt wird diese Tatsache durc
Racemisierung des l-Menthons und durch die Betrachtun
durch welche es in die Basen übergeführt wird. Die vie
Derivate des l-Menthons (— —) und des l-Isomenthons (
beiden Menthylaminderivate sollen mit *l-Menthylamin* (—
l-Neomenthylamin (— + —), die des Isoketons mit *l-Iso*
(in der Literatur d-Menthylamin) und *l-Isoneomenthylami*
werden. — *l-Menthylamin* ist das Hauptprod. der Red. de
wird von seinen Isomeren durch fraktionierte Kristallisatio
hydrats aus W., in dem es schwerer l. ist, getrennt; Chlorhy
$[\alpha]_D$ — 45,4° (in Chloroformlsg.); — 36,6 (in W.). Mit d-B
sulfosäure bildet sich *l-Menthylamin-d-bromcamphersulfonat*
. $C_{10}H_{14}OBr . SO_3H$, Prismen, Smp. etwa 225°, wl. in Essig
ll. in A. und Chlf., unl. in P. Ä., $[\alpha]_D$ + 48,5° (in Chlf
(in W.). *l-Menthylamin-d-camphersulfonat*, $C_{10}H_{19}NH_2 . C_{10}$
Nadeln, Smp. 158°; wl. in W., l. in A., ll. in Chlf., $[\alpha]_D$
Chlf.), — 5,3° (in W.). *Benzoyl-l-menthylamin*, $C_{10}H_{19}N$
Nadeln, Smp. 156° (aus A.)., $[\alpha]_D$ + 61,9° (in Chlf.).
isomerer Basen ergab sich durch unscharfe Smpp. der in
Chlorhydrate (Smp. 170 bis 176°) und d-Bromcamphersul
durch geringere optische Aktivität derselben. Isoliert wu
meren durch Benzoylierung des von l-Menthylamin befr
gemisches und fraktionierte Kristallisation der Benzoylv
Durch Verseifen derselben mit konz. HCl und Eisessig bei
werden die Basen in Form ihrer Chlorhydrate rein erha
menthylamin, besser wie aus der Benzoylverb. aus der
Smp. 112 bis 113°, erhältlich; Chlorhydrat, Smp. 186 bis 1
d-Bromcamphersulfonat, Nadeln, Smp. 166° (aus verd. A.);
(in W.). Benzoylverb., Smp. 121°; $[\alpha]_D$ + 22,7° (in Chlf.).
sulfonat, Smp. 177°; ll. in W.; $[\alpha]_D$ + 21,7° (in W.). *l-Neo*
Benzoylverb., Tafeln, Smp. 128°; $[\alpha]_D$ — 17,4° (in Chlf
camphersulfonat, knotenförmige Masse, Smp. 70 bis 75° (
d-Camphersulfonat, Nadeln, Smp. 188° (aus W.); $[\alpha]_D$ +
l-Isoneomenthylamin: Benzoylverb., feine Nadeln, Smp. 104°
(in Chlf.). d-Bromcamphersulfonat ist nicht einheitlich; Sm
Bei der Regeneration der Base und nachfolgender Benzo
steht neben Benzoyl-l-isoneomenthylamin auch Benzoyl-l-iso
(Bei den Drehungsbestimmungen wurden 0,5 g Substan
Lösungsmittel gelöst.)

---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 65—78.

Neville und Robert Howson Pickard. Studien über ve Carbimide. I. Teil[1]). — Die Synthese einiger optisch *imide* wurde unternommen, da sich dieselben voraussichtlich altung synthetisch gewonnener Alkohole und Amine mit hen C-Atomen verwenden lassen. — Erhitzt man Bornyldrat mit Na-Bicarbonat und Chlorkohlensäureester in P.Ä.-et sich *Äthylbornylcarbamat*, $C_{17}H_{17}NH.CO_2C_2H_5$, Prismen, s P.Ä., unl. in W., l. in den organischen Solventien; $[\alpha]_D$ Chlf.-Lsg.), + 4,79° (in Bzl.-Lsg.). Bei der Dest. unter n Druck in Ggw. von P_2O_5 resultiert *Bornylcarbimid*, $C_{10}H_{17}$ eln, Smp. 69°, Sdp.$_{14}$ 114 bis 116°; $[\alpha]_D$ + 49,14° (in Bzl.-d Bornylcarbimid mit W. am Rückflußkühler gekocht, so er CO_2-Abspaltung *Dibornylcarbamid*, $OC:(NH.C_{10}H_{17})_2$, verd. A.; sublimiert oberhalb 290°, ohne zu schmelzen; unl. ceton, l. in Ä., Chlf.; $[\alpha]_D$ + 32,12° (in Chlf.-Lsg). *Neobornyl-drat* liefert analog *Äthylneobornylcarbamat*, Smp. 36°, l. in hen Lösungsmitteln, unl. in W.; $[\alpha]_D$ — 9,63° (in Bzl.-Lsg.). . mit P_2O_5 bildet sich ein nicht einheitliches *Neobornylcarb-*ch näher untersucht werden soll. Wird l-Menthylamin wie lorkohlensäureester behandelt und das entstandene *Carb-*64 bis 69°; $[\alpha]_D$ — 64,6 bis — 68,9°) unter vermindertem P_2O_5 dest., so erhält man *l-Menthylcarbimid*, $C_{10}H_{19}.N:CO$, Sdp.$_{10-13}$ 108 bis 110°; $[\alpha]_D$ — 54,79° (in Bzl.-Lsg.). Beim r Verb. mit Methylalkohol bildet sich *Methyl-l-menthylcarb-*$_9$.NH.CO_2CH_3, lange Nadeln, Smp. 53°; ll. in den organitien; $[\alpha]_D^{16}$ — 74,29° (in Chlf.-Lsg.), — 76,11° (in methyl-; mit Äthylalkohol *Äthyl-l-menthylcarbamat*, $C_{10}H_{19}NH.CO_2$ 59° aus verd. A.; $[\alpha]_D$ — 69,43° (in Chlf.-Lsg.), — 67,39° h. Lsg.); mit Propylalkohol *Propyl-l-menthylcarbamat*, $C_{10}H_{19}$ H_7, Nadeln, Smp. 57° (aus P.Ä.); $[\alpha]_D$ — 68,56° (in Chlf.-,59° (in propylalkoh. Lsg.); mit W. *Di-l-menthylcarbamid*, $_0H_{19})_2$; Nadeln, Smp. 258°; aus verd. A., unl. in W., l. in l. in Chlf.; $[\alpha]_D$ — 91,75° (in äthylalkoh. Lsg.), — 92,76°

Stlm.

n Onslow Forster und Herbert Moore Attwell. Studien hanreihe. XV. Bornylcarbimid[2]). — *Bornylcarbamid* wird durch Erhitzen von Bornylaminchlorhydrat mit einer wäss. -Cyanat und durch Kristallisation aus A. rein erhalten; (in Chlf.-Lsg.). Das *Nitrat* des Bornylcarbamids, $C_{11}H_{21}O_4N_3$, der Einw. von konz. HNO_3 auf das Carbamid; Nadeln aus .18°. Beim Lösen des Nitrates in konz. H_2SO_4 bildet sich Tafeln aus A., Smp. 186°. *Bornylcarbimid* (Bornylisocyanat), :O, wird dargestellt, indem man das Nitrat des Bornylcarbwasser suspendiert und festes $NaNO_2$ hinzufügt, oder besser, Bornylcarbamid in Eiswasser suspendiert und konz. HCl hinzugibt; Smp. 72°; $[\alpha]_D$ + 46,5° (in Bzl.-Lsg.), unl. in Säuren und Alkalien; wird durch heißes Wasser in *Di-nid*, bei längerer Berührung mit wäss. Alkalien in *Bornyl-*

. Soc. J. 85, 685—690. — [2]) Daselbst, S. 1188—1196.

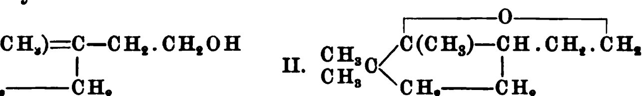
amin übergeführt. In Bzl.-Lsg. verbindet es sich mi
s-Bornylpiperidylcarbamid, $CO<{NC_5H_{10} \atop NH.C_{10}H_{17}}$, Nadeln, Smp
$[\alpha]_D + 40^0$ (in alkoh. Lsg.); ll. in den organischen Lösu
in heißem W., beständig gegen wäss. NaOH. Mit Phe
agiert Bornylcarbimid in Bzl.-Lsg. unter Bildung von *s*
semicarbazid, $CO<{NH.NH.C_6H_5 \atop NH.C_{10}H_{17}}$, Nadeln, Smp. 140
P. Ä.); ll. in den organischen Solventien, wl. in heißem W.;
amin unter Bildung von *s-Bornyl-α-naphtylcarbamid*, CC
Nadeln aus heißem A., wl. in heißem P. Ä., l. in Bzl., Chlf.;
unter Bildung von *s-Bornyl-p-tolylcarbamid*, $CO<{NH.C_6 \atop NH.C_1}$
Smp. 198° aus A., wl. in diesem, l. in heißem P. Ä., ll. in Bz
bornylamin verbindet sich mit Bornylcarbimid in Bzl.-Ls
bornylcarbamid, $C_{10}H_{17}.NH.CO.N.(C_2H_5)C_{10}H_{17}$, Smp.
und A. Aus Neobornylcarbamid[1]) wurde analog wie aus
Neobornylcarbimid dargestellt; flüchtiges kristallinisches
$[\alpha]_D - 47{,}2^0$ (in Bzl.-Lsg.). Versuche, Bornylcarbamid i
oder Nitroverb. überzuführen, verliefen erfolglos; kalte ra
oxydiert zu Campher. Beim Behandeln von Bornylamin
alkoh. KOH bildet sich *Bornylisocyanid*, $C_{10}H_{17}.N:C$,
verd. A., das sich leicht hydrolytisch spaltet in *For*
$C_{11}H_{19}ON$. — Wird Bornylamin längere Zeit mit CS_2 ge
sich *Dibornylthiocarbamid*, $C_{10}H_{17}NH.SC.NH.C_{10}H_{17}$, he
Smp. 227° (aus A.), ll. in A. und Äthylacetat, unl. in W.
Bornylaminbornyldithiocarbamat, $C_{10}H_{17}.NH.CS.SH.C$
78° aus A., unl. in W., l. in A., Äthylacetat und P. Ä.
aminchlorhydrat in wäss. Lsg. mit einem Überschuß vo
behandelt, so entsteht *Bornylaminthiocyanat*, $C_{10}H_{17}NH_2$.
Smp. 178° aus W., das beim Erhitzen auf 180 bis 200
tung von NH_3 und CS_2 in *Dibornylthiocarbamid* übergeht
bornylammoniumhydroxyd, $C_{10}H_{17}.N.(CH_3)_3.OH$, und *Born*
liefert beim Erhitzen auf 200 bis 210° keinen Kohlenw
dern ersteres *Dimethylbornylamin*, $C_{10}H_{17}N.(CH_3)_2$, Sdp.
Pt-Salz, orangefarbene Nadeln; letzteres *Bornylamin*.

A. Béhal. Über ein Isomeres des Borneols, Ca
einige Campholenderivate[2]). — Red. man *i-campholensa*
der Methode von Bouveault und Blanc[3]) mit Na und
in einer Ausbeute von 50 Proz. der Theorie ein neuer,
merer *Alkohol*, *Campholenol* (I), nach Campher riechend
bis 216°, $D.^0$ 0,9231, $D.^{20}$ 0,9096, n_D^{20} 1,17101; Mol.-R
(berechnet 47,15). Sein *Ameisensäureester*, $C_9H_{15}.CH_2$.
sich bei der Einw. von 20 g Essigsäureanhydrid, 12 g A
15 g Campholenol; Sdp. 215 bis 216°; $D.^0$ 0,9800, $D.^{22}$ 0,97

---

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Compt. rend
Bull. soc. chim. [3] **31**, 179—185. — [3]) Compt. rend. **136**, 1
S. 750.

on 51,26 (berechnet 52,10); *Essigester*, $C_9H_{15}CH_2 . O_2C_2H_3$, bis 229°; D.° 0,9518, D.²² 0,9355, n_D^{20} 1,45562; Mol.-6,8 (berechnet 56,7); *Buttersäureester*, $C_9H_{15}CH_2O_2C_4H_7$, s 254°; D.° 0,9660, D.²⁰ 0,9581. Durch Kochen mit 6%iger t sich der A. in ein Oxyd, *Campholenoxyd* (II), $C_{10}H_{18}O$, 1 bis 183°; D.° 0,9303, D.¹⁹ 0,9173, n_D 1,46071; Mol.-5,44 (berechnet 45,30), dessen Bildung durch Anlagerung die Doppelbindung und Wiederabspaltung aus dem ent-Glycol erklärt wird.

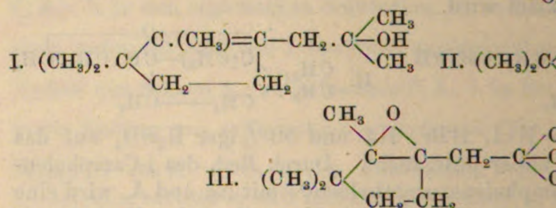


rodd. von HCl, HBr, HJ und 50%iger H_2SO_4 auf das och nicht näher untersucht. Durch Red. des i-Campholen-des Ketocampholensäureäthylesters mit Na und A. wird eine O_2, Smp. 145° (aus A.) erhalten, die beim Kochen mit O_4 das oben erwähnte *Oxyd*, $C_{10}H_{18}O$, Sdp. 181 bis 183°, iefert und als das *γ-Glycol* aufzufassen ist, dessen inter-ung bei der Umlagerung des A. in das Oxyd angenommen *Stlm.*

l. Über einige Campholenderivate [1]). — Durch Einw. von auf *Methylcampholenol* nach der Methode von Grignard *methylcampholenol* (I), $C_{12}H_{22}O$; Sdp.₂₃ 110 bis 112°, Sdp.₇₆₀ °; D.° 0,9116, D.¹⁶ 0,8996, n_D^{16} 1,47220; Mol.-Refraktion net 56,36). Wird dieser Alkohol langsam mit Essigsäure-., so esterifiziert sich nur wenig. Die Hauptmenge geht ung von W. in *Dimethylcampholandiën*, $C_8H_{13}-CH=C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$, 88 bis 192°; D.° 0,8421, D.¹⁶ 0,8311, n_D^{16} 1,46707; Mol.-4,75 (berechnet 54,45). Der *Essigester des Dimethyl-* $C_{14}H_{24}O_2$, entsteht, wenn man $C_2H_5-Mg-Br$ auf den läßt und darauf unter Kühlung die berechnete Menge ydrid zugibt und das Rk.-Prod. mit W. zers.; Sdp.₁₉ 118 0,9387, D.¹⁶ 0,9266, n_D^{19} 1,46459; Mol.-Refraktion 66,91 ,91). Beim Kochen mit 10%iger H_2SO_4 liefert der Ester trennendes Gemisch von *Dimethylcampholenoxyd* und *Di-landiën*, Sdp. 190 bis 205°. Die *Äthylverbb.* verhalten sich e Methylverbb. und werden analog dargestellt. *Diäthyl-* $C_{14}H_{26}O$; Sdp.₂₈ 144 bis 148°; D.° 0,9250, D.¹⁹ 0,9113, Mol.-Refraktion 65,13 (berechnet 65,56). *Diäthylcampholan-* Sdp. 222 bis 224°; D.° 0,8814, D.¹⁰ 0,8688, n_D^{19} 1,46875; on 61,4 (berechnet 63,64). *Essigester des Diäthylcampholenols*, rs. sich bei der Dest. unter 14 mm Druck. Bei der Einw. –J auf Campholensäurenitril und Zers. des Rk.-Prod. mit O_4 entsteht in einer Ausbeute von 5 bis 6 Proz. *Methyl-* $C_{11}H_{18}O$; Sdp. 210 bis 212°; D.° 0,9343, D.¹⁵ 0,9247,

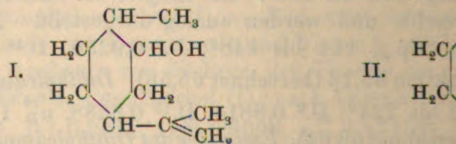
oc. chim. [3] 31, 461—466.

n_D^{15} 1,47172; Mol.-Refraktion 50,27 (berechnet
nicht einheitlich ist. *Äthylcampholenon*, $C_{12}H_{20}$
D.⁰ 0,9322, D.¹⁶ 0,9210, n_D^{16} 1,46796; Mol.-Refrak
55,02), wird dargestellt wie das Homologe. Läßt
lacton 2 Moll. CH_3–Mg–J einwirken und zers.
und H_2SO_5, so bildet sich das mit Wasserdämpfen
methylcampholandiol (II), $C_{12}H_{24}O_2$, Smp. 94⁰ (au
und Bzl.



Bei analoger Einw. von 3 Moll. CH_3–Mg–J auf *K*
entsteht *Oxydimethylcampholenol* (III), $C_{12}H_{22}O_2$, Sm

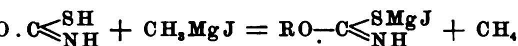
L. A. Tschugaeff. Die Xanthogenreaktion
in der Terpen- und Campherreihe. II. Mitteilung
ist wesentlich zusammenfassender Natur und bilde
ständigten Teil des vom Vf. herausgegebenen We
in der Terpen- und Campherreihe", Moskau 190
Xanthogensäuremethode gelang es ihm, vom d-C
zu gelangen, indem er aus dem *Dihydrocarveol*
= + 30⁰ 56', das Na-Salz darstellte, aus diesem
Salz $C_{10}H_{17}OCS.SNa$, daraus den Ester $C_{10}H_{17}$
bei der trockenen Dest. zwischen 180 und 195⁰ si
zers.: $C_{10}H_{17}.O.CS.S.CH_3 = C_{10}H_{16} + COS + C$
erhaltenen Kohlenwasserstoffs, die Fraktion Sdp
l-Limonen, was durch den Smp. des Tetrabromi
wiesen wurde. Die übrigen drei Viertel, Fraktion
stellen einen Kohlenwasserstoff dar, den Vf. *Isolim*
kristallisiertes Tetrabromid, kein Nitrosochlorid, *d*
$[\alpha]_D = -139,65^0$, mit HBr ein Dibromid, $C_{10}H_1$
welches mit Dipentendibromid identisch ist. Nach
hat das Isolimonen wahrscheinlich die Struktur (I



Außerdem gelang es, auf dem Wege über das *Di*
amid, $C_{10}H_{17}.OCS.NH_2$, Smp. 62,5 bis 63,5⁰, ll.
unl. in W., durch alkoh. KOH *α-Dihydrocarveol*, Sd
d_4^{20} 0,9204, n_D^{20} 1,47818 und $[\alpha]_D = + 33,86^0$,

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 988—1052; vgl.

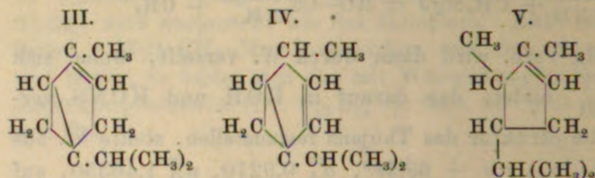
an die Xanthogenamide auch durch Mg-organische Verbb. hema verseifen:



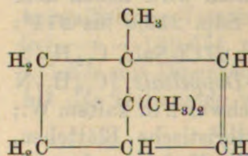
$$\cdot C\lessdot^{SH}_{NH} + CH_3MgJ = RO-C\lessdot^{SMgJ}_{NH} + CH_4$$

nde Mg-Verb. wird dann durch W. verseift, wobei sich $C\lessdot^{NH}_{SH}$ bildet, das darauf in ROH und HCNS zer- Um die Struktur des Thujens festzustellen, stellte Vf. aus kohol, $[\alpha]_D = +69{,}49^0$, d_4^{20} 0,9210, n_D^{20} 1,46350, auf Wege den Xanthogensäureester, $C_{10}H_{17}OCS.SCH_3$, $[\alpha]_D = +63{,}87^0$, d_4^{20} 1,0569, dar, der beim Erwärmen, zwischen 180 und 190°, sich nach der Rk. zers.: $C_{10}H_{17}OCS$ $OS + CH_3SH + C_{10}H_{16}$. Dieser Kohlenwasserstoff, $Sdp._{748}$ 5°, d_4^{20} 0,8275, n_D 1,45042, $[\alpha]_D = -4{,}23^0$, ist das eigent- (α-Thujen), während der von Wallach und Semmler aus dargestellte das *Isothujen* ist. Er isomeriert sich erst bei ratur (300 bis 310° im zugeschmolzenen Rohr), gibt mit romid, $C_{10}H_{18}Br_2$, Smp. 58 bis 59°, das mit dem Dipenten- identisch ist. Der Sdp. des Thujens ist sehr bemerkens- wöhnlich die monocyklischen Terpene gegen 175° sd., die gegen 160°. Aus demjenigen Teil des Xanthogensäure- i 210 bis 230° zerlegt wird, wurde ein *d-Thujen* (β-Thujen) $_{60}$ 150 bis 151°, $[\alpha]_D = +77{,}43^0$, d_4^{20} 0,8248, n_D^{22} 1,44842. och aus dem Thujonoxim, Smp. 53°, das Thujylamin dar hte einige Salze desselben. Das *HCl-Salz*, $C_{10}H_{17}.NH_2HCl$, in W.; $[\alpha]_D = +79{,}36^0$, $[M]_D = +150{,}4^0$. Das *HNO_3-* $NH_2.HNO_3$, Smp. 167 bis 168, prismatische Kristalle; 0,37°, $[M]_D = +152{,}0^0$. Bei der erschöpfenden Methy- hujens wurde das *Trimethylthujylammoniumjodid*, $C_{10}H_{17}N$ alten, lange, prismatische Kristalle; $[\alpha]_D = +42{,}61^0$, $[M]_D$ °; schwer l. in W. und A., leichter in Chlf. Durch Ag_2O n die Base, das Trimethylthujylammoniumhydroxyd, frei deren Zerlegung das α-Thujen erhalten wird neben dem *ylamin*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2$, farblose Fl., Sdp. 213,5 bis 214°; 41,76°, d_4^{20} 0,8606. Letzteres gibt ein *HCl-Salz*, $C_{10}H_{17}N$ Kristalle, ll. in W. und A.; ein *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $[C_{10}H_{17}N$ $PtCl_4$, kleine orangefarbige Kristalle, schwer l. in kaltem W.; *Salz*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2HNO_3$, charakteristische Blättchen, W. Das *Pikrat* bildet schöne goldgelbe Nadeln, schwer l. s wurde noch aus dem Xanthogensäureester des Thujo- ch dem üblichen Verfahren das *Thujomenthen*, $C_{10}H_{18}$, bis 159°, d_4^{20} 0,8046, n_D^{20} 1,44591, dargestellt, welches ein s Nitrosylchlorid gibt. Vf. nimmt an, daß der Überschuß eten Mol.-Refraktion über der theoretisch berechneten bei erivaten (um ungefähr 0,67) eine Folge und Funktion des inges ist, dessen Ggw. in den Thujylderivaten auch durch Mol.-Vol. und geringere D. bewiesen wird. Mithin kann rmel von Semmler als bewiesen gelten, und für das

α-Thujen ist die Formel III, für das *β-Thujen* Formel I
Für das Thujomenthen mußte die Wahl zwischen V u
werden, wobei jedoch Formel V die wahrscheinlichere is

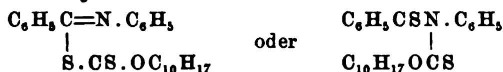


III. Bei der Untersuchung der Struktur des Camphens
Borneolat und CS_2 das Na-Salz der Bornylxanthogensäu
.S.Na, erhalten, das mit den Salzen der Schwermetalle c
Niederschläge gibt, z. B. *Ag*-Gelb, *Ur*-Orangerot usw. A
wurde durch CH_3J oder $(CH_3)_2SO_4$ der *Methylester der B*
säure, $C_{10}H_{17}O.CS.S.CH_3$, erhalten. Man kann, je
von dem r- oder l-Borneol ausgeht, den r- oder l-Ester
kristallisieren gut, Smp. 56 bis 57°. Da der Vf. ganz
gewinnen wollte, so suchte er nach einer Methode, da
Isoborneol zu erhalten. Er fand, daß der Xanthogensäu
borneols beim Dest. mit Wasserdampf zers. wird, so da
ist, den gewünschten r-Ester rein zu bekommen. Durch
der Xanthogensäureester der beiden Borneole vermittel
gelang es, festzustellen, daß beide Modifikationen bei
in allen ihren physikalischen Eigenschaften übereinstimm
fikation des Methylesters der Bornylxanthogensäure kris
und schm. bei 28,5 bis 29°, also um 28° niedriger a
nenten. Die ferneren Eigenschaften der r-Modifikation s
$d_4^{25,3}$ 1,0884, n_D^{26} 1,54829. Beim Zerlegen des Methylest
xanthogensäure (aus l-Borneol) wurde das *Bornylen*, C_1
bis 104°, Sdp.$_{745}$ 149°, rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +13,77$
und flüchtig, erhalten, welches bei der Oxydation mit K
säure, Smp. 186 bis 187°, liefert. Seine Struktur m



entsprechen. Aus dem Methylest
xanthogensäure wurde das l-Bo
das in allem völlig mit seinen
poden übereinstimmt. Der *Äthyle*
xanthogensäure, $C_{10}H_{17}.O.CS.S$
bis 53°, ist dem vorigen sehr
Modifikationen stimmen auch h
überein. Ihre r-Modifikation schm. bei 28 bis 29°, d_4^{20} 1,07
— Der Propylester ließ sich nicht kristallinisch erhalt
l-Bornyldixanthogenide, $C_{10}H_{17}O.CS.S.S.CS.OC_{10}H_{17}$,
(die r-Modifikation Smp. 81 bis 82°), wurden bei der E
das Na-Salz der Bornylxanthogensäure erhalten. — Bei
alkoh. NH_3 auf die aktiven Methylester der Bornylxant
standen die aktiven *Bornylamide*, $C_{10}H_{17}OCS.NH_2$, lan
Prismen, Smp. 125 bis 126°, ll. in A., Ä., Bzl., schwer l.
Eigenschaften beider Modifikationen sind identisch. Die

n. bei 134,5 bis 135,5°. Aus bornylxanthogensaurem Na und dem enylimidchlorid, $C_6H_5C{-}Cl \, \| \, N{-}C_6H_5$, wurden die gut kristallisierenden *Diphenyl-3-bornylimidoxanthide* erhalten:



$C_6H_5C{=}N.C_6H_5 \,|\, S.CS.OC_{10}H_{17}$ oder $C_6H_5CSN.C_6H_5 \,|\, C_{10}H_{17}OCS$

beiden optischen Antipoden schm. bei 87 bis 88°, die r-Modifikation 89 bis 90°. — Zum Schluß weist der Vf. darauf hin, daß bei der thogensäuremethode Isomerisationen so gut wie ausgeschlossen sind, die Zers. meistens bei 160 bis 180° verläuft, d. h. den Siedetempe-ren der gewöhnlichen Terpene, und weil ferner keine Reaktive en Charakters an der Rk. teilnehmen. *Lw.*

L. A. Tschugaeff. Zur Methodik der Darstellung der Xanthogen-bindungen [1]). — Die Darst. der Xanthogensäureester nach der Methode Vfs. vermittelst des Na-Alkoholats leidet an dem Mangel, daß manche ohole beim Kochen mit dem *Na* Kondensation oder Verharzung er-en, manche auch Isomerisation. Außerdem erfordert die Bildung des Alkoholats sehr viel Zeit, z. B. entsteht beim *Fenchylalkohol* nach tündigem Kochen bloß 1/3 der theoretischen Menge Na-Fenchylat. schlägt daher jetzt vor, statt *Na* *K* zu nehmen, da es viel schneller das *Na* reagiert. Noch besser ist es, die Verdrängung des *K* aus tertiären Amylalkoholat des K durch viele primäre und sekun-e Alkohole zu benutzen, nach dem Schema: $ROH + C_5H_{11}OK$ $ROK + C_2H_5OH$. Man braucht nur zu dem K-Amylat den ge-schten A. hinzuzufügen und dann CS_2 einwirken zu lassen; denn etwa entstehende Xanthogenderivat des Amylalkohols zerfällt ht beim Destillieren mit Wasserdampf. So wurde aus der Lsg. des ertiäramylats in Toluol, CS_2 und dem Imidchlorid $C_6H_5N{=}C.C_6H_5$



entsprechende Imidoxanthid erhalten. Ebenso aus K-Amylatlsg., chylalkohol, CS_2, bei darauf folgender Einw. von *J* das *Fenchyldi-thogenid*, $(C_{10}H_{17}OCS)_2S_2$, Smp. 114,5 bis 115°, $[\alpha]_D = +97{,}55°$ Bzl.-Lsg.). Die Verdrängung eines tertiären A. aus seinem Alkoholat ch einen sekundären von *höherem* Mol.-Gew. hat auch ein theoretisches resse. *Lw.*

J. Kondakow. Kleine Bemerkungen [2]). — Vf. berichtigt einige kte einer Mitteilung Nikitins in den Sitzungsberichten der russi-en physikalisch-chemischen Gesellschaft (Nr. 6) über Terpenverbb., besondere die Existenz zweier isomerer *Fenchylalkohole*, eines festen eines flüssigen. Letzterer ist lediglich ein Gemisch von Fenchyl-hol mit Fenchon. *Stlm.*

William Henry Perkin jun. Versuche über die Synthese der pene. I. Synthese des Terpinhydrats, inaktiven Terpineols und Di-tens [3]). — Als Ausgangskörper zur Synthese des Terpineols diente *δ-Ketohexahydrobenzoësäureester* (I), der durch eine Reihe von Rkk.

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1253—1258. — [2]) J. pr. Chem. [2] 69, —568. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 654—671; Proc. Chem. Soc. 20, 86—87.

aus β-Jodpropionsäureester und Acetessigester erhäl
Ester läßt sich durch Behandlung mit CH_3-Mg-J un
Esters in δ-*Oxyhexahydrotoluylsäure* (II), Smp. 153°, ü
Behandeln mit rauchender HBr resultiert δ-*Bromhe*
säure (III), Smp. 126°, aus der durch Behandeln mit A
Δ^3-*Tetrahydro-p-toluylsäure* (IV), Smp. 99°, erhältlic
dieser Säure liefert bei der Behandlung mit CH_3-Mg-J
i-Terpineol, Smp. 35° (V). Aus einem bei der Dars
hydrotoluylsäureesters erhaltenen unverseifbaren Nebe
isopropyl-p-ketohexamethylen (VI), $Sdp._{100}$ 177 bis 18
Behandeln mit HBr und darauf mit alkoh. KOH
hexamethylen (VII), Smp. 186°, erhalten, und daraus
i-Terpineol, Smp. 32° (VIII).

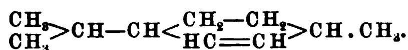
```
        I.                                          II.
     /CH2—CH2\                                   /CH2—C
CO             CH.COOC6H5  →  CH3.C.OH
     \CH2—CH2/                                   \CH2—C
      VI.  ↓                                      III.  ↓
     /CH2—CH2\       /CH3                        /CH2—C
CO             CH.COH        CH3.C.Br
     \CH2—CH2/       \CH3                        \CH2—C
      VII.                                        IV.  ↓
     /CH2—CH2\       //CH2                       //CH—C
CO             CH.C          CH3.C
     \CH2—CH2/       \CH3                        \CH2—C
      VIII.                                       V.
         /CH2—CH2\   //CH2                       //CH—C
CH3.C.OH           CH            CH3.C
         \CH2—CH2/   \CH3                        \CH2—C
```

Die beiden Terpineole wurden durch Überführung in i
Vergleich derselben mit dem entsprechenden aus natü
bzw. mit dem aus Terpinhydrat erhältlichen charakte
thetische Terpineol, Smp. 35°, wurde außerdem in *Dip*
hydrat übergeführt, die sich ebenfalls als identisch mi
Verbb. erwiesen. *Cis-δ-Hydroxyhexahydrotoluylsäu*
heißem W., Smp. 153°, geht bei der Dest. in ihr
Smp. 69 bis 70°, über, ll. in P. Ä. δ-*Bromhexahydro-*
deln aus P. Ä., erweicht bei 122°, Smp. 126°, ll. in
P. Ä., wl. in kaltem P. Ä. Δ^3-*Tetrahydro-p-toluyls*
W., erweicht bei 95°, Smp. 99 bis 100°, unl. in k
kochendem W., ll. in Essigsäure. Δ^3-*Tetrahydro-*
$C_{10}H_{16}O_2$, farbloses, unangenehm riechendes Öl, Sdp
Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure liefert bei der Behandlu
— 10° γ-δ-*Dibromhexahydro-p-toluylsäure*, $C_8H_{12}O$
(aus Ameisensäure), und wird durch konzentrierte H_2
säure, $C_8H_8O_2$, Smp. 179° (aus verd. Essigsäure), oxyd

, $C_{10}H_{18}O . NOCl$, wird erhalten, wenn man zu einer
Terpineol, Smp. 35°, mit Eisessig und Amylnitrit HCl
np. 120 bis 122° aus Essigester. — *Hydroxyisopropyl-p-*
len, dickes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl, $Sdp._{100}$ 177
i der Einw. von CH_3-Mg-J auf δ-Ketohexahydrobenzoë-
tsteht außer obigen Verbb. auch *Isopropenyl-p-ketohexa-*
ferminzartig riechendes Öl, Sdp. 184 bis 186°. *Stlm.*

. Co. in Leipzig. Verfahren zur Herstellung künstlicher
ie. [D. R.-P. Nr. 155 287] [1]). — Zur Verwendung gelangt
bis 226° siedender Terpenalkohol, $C_{10}H_{18}O$, D. 0,880,
sich allein oder mit seinen Fettsäureestern in geeigneten
ln mit oder ohne Zusatz von anderen Riechstoffen ge-
Oett.

ns und B. Molle. Über die Reduktion des Cineols [2]). —
gen die reduzierenden Wirkungen von Na und A., Na-
uminiumamalgam und Zinkstaub-Eisessig beständig. Beim
HJ auf 200° in Druckgefäßen bildet sich neben Wasser-
as CO ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{18}$, Sdp. 162 bis 168°,
er, $(C_{10}H_{16})_x$, $Sdp._{22}$ 200 bis 245°. Der Kohlenwasserstoff
H_{18}, ist inaktiv, hat $D._{18}$ 0,8240, $D._{20,5}$ 0,8227, n_D 1,45993
ach der Mol.-Refraktion (77,23) nur eine Doppelbindung.
m anzulagern, verliefen ergebnislos; mit HJ-Eisessig ent-
dhydrat, sondern in geringer Menge ein Acetat, $C_{10}H_{17}O$
das noch mit Kohlenwasserstoff verunreinigt war. Der
rierte *Alkohol*, $C_{10}H_{20}O$, $Sdp._{10}$ 70 bis 80°, gab ein flüssiges
n. Ein kristallisiertes Nitrosat, Nitrosit oder Nitrosochlorid
sserstoffes konnte nicht erhalten werden. Die Oxydation
führte nicht zu charakteristischen Reaktionsprodd., mit
eben anderen O-haltigen Prodd. ein mit $NaHSO_3$ reagie-
Cuminaldehyd riechendes Öl erhalten, das sich an der Luft
einer Säure vom Smp. etwa 104°. Bei 3stündigem Er-
Cineolens mit konz. H_2SO_4 und Absättigen mit $BaCO_3$
as Baryumsalz der *α-2-Cymolsulfosäure*, $(C_{10}H_{18}SO_3)_2Ba$.
dem *Cineolen* folgende Konstitution zu:


Stlm.

ibandt. Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons [3]).
gt die Umwandlung von Linksmenthon in Rechtsmenthon
Polaristrobometers und stellt fest, daß die beiden Körper
optischen Antipoden sind und daß bei ihrer Umwandlung
ie durch Säuren, Basen und Na-Äthylat katalytisch be-
rd, genau die Gesetze der unimolekularen Rk. gelten. Die
rden bei einer Temperatur von 20° vorgenommen. Neutral-
ster beeinflussen die Rks.-Geschwindigkeit nicht. Das
l war meist absoluter A.; die in den folgenden Tabellen
g-Mengen beziehen sich auf 100 ccm Lsg.

---

bl. 25, 1886. — [2]) Arch. Pharm. 242, 181—194. — [3]) Inaug.-
04, 63 S.

Angewandter Katalysator	Konstante der Rks.-Geschw.	Katalysator	K	
0,3475 g Na-Äthylat	0,0200	0,02 n-HCl	0,0270 {	0
0,1390 g „	0,0079	0,01 n-HCl	0,0123 {	0
0,03475 g „	0,0018	0,005 n-HCl	0,0046	1

Schwache Säuren wirken direkt nicht auf die Rk. ei
die Stärke dieser Säuren in alkoh. Lsg. dadurch be
eine der Säure äquivalente Menge Na-Äthylat der L
die Säure wird ein Teil des Na-Äthylats zersetzt und
letzteres bewirkte Inversionsgeschwindigkeit vermin
genden Tabelle bedeutet K_0 die Konstante der Rks.-(
Ggw. von Na-Äthylat, K die bei Ggw. von Na-Äthyl

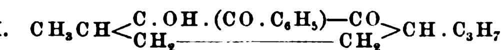
Zugesetzte Säure	K	K_0	Zugesetzte Säur
Acetessigester . .	0,00015	0,0080	Äthylmalonsäure-diäthylester .
Malonsäureester .	0,0054	0,0080	Benzylmalonsäur diäthylester .
Methylessigsaures Äthyl	0,0020	0,0080	Aconitsäuretri-äthylester . .
Äthylessigs. Äthyl	0,0041	0,0080	Cyanessigsäure-äthylester . .
Diäthylessigsaures Äthyl	0,0080	0,0080	Phenol . . . .
Desoxybenzoin . .	0,0072	0,0078	Succinimid . . .
Acetoxim	0,0062	0,0080	Blausäure . . .
Phtalimid	0,00006	0,0079	
Methylmalonsäure-diäthylester . .	0,0065	0,0079	

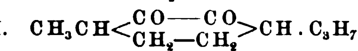
Oxalessigsäureäthylester, Acetylaceton, Dimethylhydr
säure sind in alkoh. Lsg. zu starke Säuren, die moment
zers. Vf. findet die Massenwirkungsgleichung C_2H
$\times$ NaR $\times$ C_2H_5OH bestätigt. R bedeutet ein Sä
hat Vf. Versuche an wäss.-alkoh. Lsg. gemacht und g
äthylammoniumhydrat ebenso stark invertiert als N

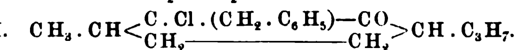
C. Martine. Beitrag zum Studium der Men
schiedene Methoden zur Darst. des Benzylidenment
natürlichen Menthons). Bei der Kondensation vo
Mentholnatrium bildet sich neben Menthyl- und
durch Verseifung zerstört wird, *Benzylidenmenthon*
184 bis 185°, das mit HCl *Hydrochlorbenzylidenme*
Smp. 140°, bildet. Das gleiche Benzylidenmenthon e
Kondensation von Benzaldehyd 1. mit Menthonnatr
und $NaNH_2$), 2. mit Menthon bei Ggw. von Na-Alk
thon bei Ggw. von HCl. Wird Hydrochlorbenzylide

[1]) Ann. chim. phys. [8] 3, 49—144.

ht es unter Abspaltung von HCl in eine Fl. über, aus der smaterial nicht wiederzugewinnen ist. Während bei der a-Äthylat auf das Hydrochlorid nur das von Wallach[1]) inaktive flüssige Benzylidenmenthon entsteht, wurden durch rmen mit alkoh. KOH 2 isomere *Benzylidenmenthone* er- *ylidenmenthon A*, Smp. 51°, ll. in Ä., Chlf., weniger l. in Äthylalkohol, $[\alpha]_D$ — 186° (in Chlf.); *Benzylidenmenthon B*, chter l. wie das Isomere, $[\alpha]_D$ — 252,46° (in Chlf.). Beide mit Hydroxylamin *Additionsprodd.*, $C_{17}H_{25}NO_2$, Smp. 172° in A.; ebenso ist auch das von Wallach[2]) beschriebene *xim*, Smp. 166°, ein Hydroxylaminadditionsprod. und die nnene Base ein *Hydroaminobenzylidenmenthol.* Verd. kalte ruft eine rasche Abnahme der optischen Aktivität und so- bergang in das ölige Isomere hervor. Die gleiche Um- t nach einiger Zeit, besonders bei Lichtzutritt, schon von ch. Konzentrierte heiße alkoh. KOH spaltet in ein und thon und Benzoësäure. — II. *Die Oxydation der Benzyliden-* ingt am besten mit $KMnO_4$ in Acetonlsg. Dabei liefert nthon A *Benzaldehyd*, *Benzoyloxymenthon* (I), $C_{17}H_{22}O_3$, 87°, Sdp.$_{12}$ 208 bis 210° unter Zers., *α-Methyl-α-isopropyl-* $C_{10}H_{18}O_4$, Smp. 105 bis 106°, Sdp.$_{18}$ 218 bis 220°, und *ure*, die bei weiterer Oxydation mit Natriumhypobromid in *utarsäure* übergeht. Benzoyloxymenthon red. ammoniaka- g. und liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *Orthomen-* II), $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 80 bis 81°, Sdp.$_{18}$ 125 bis 127°, ll. in Disemicarbazon, $C_{12}H_{22}O_2N_6$, Smp. 268 bis 270°, unl. in smitteln; und weiter *α-Methyl-α₁-isopropyladipinsäure.* *α-Methyl-α₁-isopropyladipinsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, Fl., zers. sich ; *α-Methyl-δ-isopropylketopentamethylen*, $C_9H_{16}O$, Sdp. 180 nicarbazon, Smp. 203 bis 204°; wird von HNO_3 zu *α-Iso-* *äure*, $C_8H_{14}O_4$, oxydiert; Anhydrid, $C_8H_{12}O_3$, Smp. 54 bis *drocamphersäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, von Crossley und Perkin[3]) erwies sich identisch mit α-Methyl-α₁-isopropyladipinsäure. *er α-Methyl-α₁-isoadipinsäure*, $C_{10}H_{16}O_2Cl_2$, Fl., Sdp.$_{25}$ 247 er geringer Zers. *Diamid der α-Methyl-α₁-isopropyladipin-* N_2O_2, Nadeln, Smp. 242°, unl. in Ä. und kaltem A., l. in *Dianilid der α-Methyl-α₁-isopropyladipinsäure*, $C_{22}H_{28}O_2N_2$, 232°, wl. in Ä. und A. *Di-p-toluidid der α-Methyl-α₁-* *insäure*, $C_{24}H_{32}N_2O_2$, Smp. 229°, sehr wl. in Ä., A., Bzl. — Oxydation des Benzylidenmenthons B sich bildende *Benzoyl-* chm. bei 71 bis 72°, liefert indes die gleichen Spaltungs- as Isomere.







[1]) ...29, 1599; JB. f. 1896, S. 1532. — [2]) loc. cit. — [3]) Chem. Soc. J. 1898, S. 1089.

Ebenso verhält sich das Oxydationsprod. des flüssige
Smp. 100°. Vf. hält die Isomerie der Benzylidenme
rein geometrische und teilt dem Chlorhydrat die F
III. Um Aufschluß darüber zu erlangen, ob das durc
Hydrobrompulegon erhaltene Menthon, im folgenden
nannt, einerseits und das durch Oxydation des M
Menthon andererseits die beiden stereoisomeren Form
repräsentieren, wurde eine Reihe von Derivaten des ers
Für reines, durch Behandlung mit AlHg von Pulegon
thon wurde ermittelt: $Sdp._{16}$ 94 bis 95°, $D.^{15}$ 0,9178,
Die von Beckmann, Pleissner und Eickelberg[1])
achtungen über die Reduktion zu Menthol, den Smp.
Überführung in Thymol wurden bestätigt. P-Ment
Smp. 177° (Menthonsemicarbazon, Smp. 187 bis 188
isoxim erwies sich als identisch mit dem entsprechenden
ebenso die Verbb., die durch Einw. von Ammoniumfor
thon und durch Reduktion von P-Menthonoxim entsteh
isomerisiert P-Menthon zum Teil zu Menthon. —
Darst. des Benzyliden-P-menthons führten auf keinem
— V. *Über einige Derivate des Menthons: Methylme*
aus Na-Menthon und CH_3J, campherartig riechende F
97°, $D.^{18}$ 0,9173, $[\alpha]_D^{18}$ + 44,15°, kondensiert sich
aldehyd; Semicarbazon, Smp. 203 bis 204°. *Äthylme*
riecht ähnlich wie die Methylverb., Fl., $Sdp._{15}$ 106 bis 1
$[\alpha]_D^{18}$ + 82,32°. *Anisylidenmenthon*, $C_{18}H_{24}O_2$, aus
Anisaldehyd, farblose Kristalle aus Methylalkohol, Sm
$[\alpha]_D$ — 27,82° (in Chlf.); Hydroxylaminadditionsprod.,
165 bis 166°, wl. in A. *Piperonylidenmenthon*, dickli
Zers. siedende Fl.; Hydroxylaminadditionsprod., $C_{18}H_2$
bis 174°.

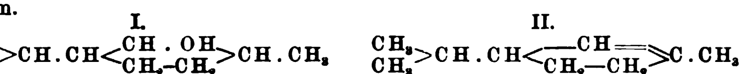
A. Haller. Über eine neue Bereitungsweise
Alkylidenderivaten cyklischer Ketone. Verwendung zur
Alkylmenthonen[2]). — Vf. hat zur Bereitung von Na-Ve
Natriumamid auf diese einwirken lassen. Die Einw. v
Alkyljodid auf solche Na-Verbb. liefert entweder da
oder das Substitutionsprod. Es gelingt aber bei diese
in Arbeit genommene Keton in die Na-Verbb. überzufü
menthon, $C_8H_{16}\langle\begin{matrix}CH-R\\ |\\ CO\end{matrix}$, darzustellen, erhitzt Vf. in
löstes Menthon mit pulverisiertem $NaNH_2$ am Rückflu
NH_3 mehr entwickelt wird, fügt Halogenalkyl hinzu u
neuem. Mit Ausnahme des Methylhomologen sind a
gestellten Verbb. farblos, ölig, von schimmeligem,
Geruch. *Methylmenthon*, $Sdp._{13}$ 96 bis 97°, $[\alpha]_D$ + 2
Äthylmenthon, $Sdp._{13}$ 101 bis 102°, $[\alpha]_D$ + 38°. *Prop*
128 bis 132°, $[\alpha]_D$ + 39° 20′. *Isobutylmenthon*, Sdp.

---

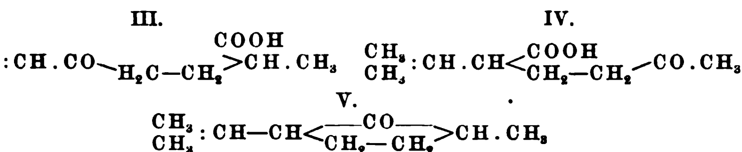
[1]) Ann. Chem. **262**, 22; JB. f. 1891, S. 2244; Ber. **29**,
S. 1488. — [2]) Compt. rend. **138**, 1139—1142.

+ 45°. *Isoamylmenthon*, Sdp.$_{10}$ 138 bis 143°, $[\alpha]_D$ + 31° 48′. *lmenthon*, Sdp.$_{20}$ 134 bis 137°, $[\alpha]_D$ + 25° 42′. Anomalien in den ikalischen Konstanten können entweder in der großen Empfind- keit des Menthons gegen Alkali ihre Erklärung finden oder in dem reten von stereoisomeren Verbb. *Tr.*

F. W. Semmler. Über Menthon, Campherphoron und Pino- on [1]). — Kondensiert man Menthon mit Benzaldehyd in alkalischer , so erhält man *Benzylidenmenthon*, $C_{17}H_{22}O$, Fl., Sdp.$_{15}$ 193°, ,0145, n_D 1,549, das mit $NH_2OH.HCl$ und $NaHCO_3$ *Benzyliden- honhydroxylamin*, $C_{17}H_{25}NO_2$, bildet, Nadeln aus P. Ä., Smp. 162°; Säuren, unl. in Alkalien. Bei der Reduktion mit Na und A. bildet *Dihydrobenzylidenmentholamin* (α-Aminobenzylmenthol), $C_{17}H_{17}NO$, 202 bis 206°, D.^{20} 1,013, n_D 1,5255. Danach liegt kein Oxim, ern ein Hydroxylaminadditionsprod. vor. *Dihydrobenzylidenmenthol*, $H_{26}O$, entsteht durch Reduktion von Benzylidenmenthon mittels Na A.; teilweise erstarrende Fl., Sdp.$_9$ 179 bis 180°, D.^{20} 0,9904, n_D 55. Mit Chromsäure und Eisessig oxydiert es sich zu *Dihydro- ylidenmenthon*, $C_{17}H_{24}O$, Fl., Sdp.$_{10}$ 175 bis 178°, D.^{20} 0,981, n_D 5; Molekularrefraktion gef. 75,1, ber. für $C_{17}H_{24}O$ (f_3) 75,1. Hier- ein Oxim oder Semicarbazon herzustellen, gelang nicht. Die auf nd früherer Untersuchungen des Vf. [2]) aufgestellte *Campherphoron- el* wird durch weitere Versuche bestätigt. Red. man Campher- on mit Na und Äthylalkohol, so erhält man *Dihydrocamphoryl- hol* (I), $C_9H_{18}O$, Fl., Sdp. 185 bis 192°, D.^{20} 0,899, n_D 1,4604. nylurethan, Nadeln aus Methylalkohol, Smp. 82°; Acetat, $C_9H_{18}O$ H_3O, Sdp.$_{14}$ 92 bis 94°, D. 0,930, n_D 1,432. Durch 5 Min. langes nen des A. mit der 4fachen Menge wasserfreier Oxalsäure bildet *Anhydrocamphorylalkohol* (II), C_9H_{16}, Sdp. etwa 144 bis 146°, 1,4478, D.^{20} 0,801, entfärbt Kaliumpermanganat und addiert 2 At. n.



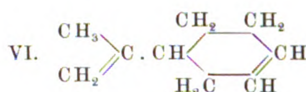
durch Oxydation mit Chromsäure aus Dihydrocamphorylalkohol onnene Keton, *Dihydrocamphoron*, $C_9H_{16}O$, siedet bei 184 bis 185°,),887, n_D 1,4389; Semicarbazon, Smp. 196 bis 197°; Oxim, Smp. 79°; lagert sich beim Stehen über verd. H_2SO_4 in Piperidon um.

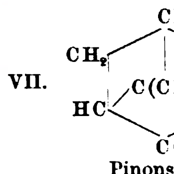


Aufklärung der Konstitution des Ketons wurde dasselbe mit Per- ganat in der Kälte oxydiert. Dabei wurden 2 Ketosäuren, $C_9H_{16}O_3$, Hilfe der Semicarbazone isoliert: I. Ketosäure, Semicarbazon, Smp. bis 168°, identisch mit der aus Carvenon erhaltenen Ketosäure;

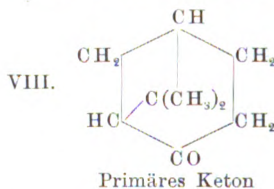
[1]) Ber. 37, 234—241; vgl. auch W. Schoeller, Dissertation, Greifswald . — [2]) Ber. 25, 1021; JB. f. 1892, S. 1635.

Oxim, Smp. 75°; liefert bei weiterer Oxydation α-
Smp. 77°. II. Ketosäure, $Sdp._{14}$ 156°, Semicarbazon,
mit unterbromigsaurem Natron zu α-Isopropylgluta
und mit Permanganat zu Isopropylbernsteinsäure, Sm
Daraus folgt für Dihydrocamphoron eindeutig Form
Beitrag zur Konstitution der *Pinonsäure* zu liefern, v
der rohen Säure destilliert. Dabei konnten nach
1. *Aceton*; Oxim, Smp. 59 bis 60°; 2. ein *Kohlenwasse*
Sdp. 140°, $D.^{20}$ 0,8142, n_D 1,4628, Molekularrefrakti
C_9H_{14} F_2 40,61; addiert 4 At. Brom; oxydiert sich mi
einer Dicarbonsäure und weiter zu einer Ketosäur
(Hauptfraktion), $C_9H_{16}O$, Sdp. 203 bis 205°, D. 0,9
Semicarbazon, Smp. 157 bis 158°. Bei der Regene
aus dem Semicarbazon entsteht teilweise ein Kohlenw

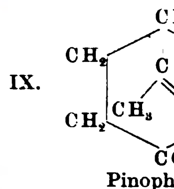




Das Oxim, Fl., lagert sich in Berührung mit Mineralsä
$C_9H_{15}NO$, um; $Sdp._{14}$ 136 bis 140°, D. 0,9904, n_D 1,50
rkk. und läßt sich zur Amidosäure, $C_9H_{17}NO_2$, Smp.
spalten. Mit Na und A. red., bildet das Keton *Pin*
$C_9H_{16}O$, Sdp. etwa 203°, $D.^{20}$ 0,921, n_D 1,483.
Pinonsäure Formel VII zu und nimmt an, daß sich
mit einem Vierring (VIII) bildet, das sich jedoch bei
ratur im Sinne der Formel IX umlagert:



Primäres Keton

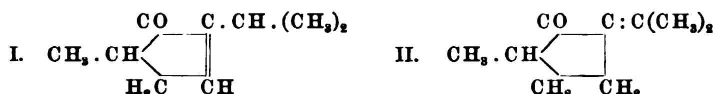


O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und
(65. Abhandlung.) Über Campherphoron und dessen
bearbeitet von Fr. Collmann[1]). — In der 61. Abh
Nachweis geführt, daß Bihydropulegenon und Bihyd
identisch sind. Durch Reduktion der beiden Ketone zu
den Alkoholen, Urethane, Smp. 81 bis 82°, wurde die
sicherer festgestellt. Ebenso sicher ist es aber, daß
Campherphoron (II) isomere Verbb. sind. Das Campher
demnach als eine dem *Pulegon* analog gebaute Verb.

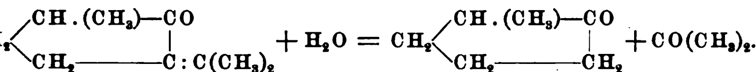
---

[1]) Ann. Chem. 331, 318—333. — [2]) Daselbst 327,
S. 1515.

ner erwarten, daß sie sich in entsprechender Weise leicht in *Aceton* d *1,2-Methylpentanon* spalten lassen würde. Dahin zielende Verche mit sauren Agenzien sind bisher resultatlos verlaufen.



hat nun gefunden, daß bei der Dest. des camphersauren Calciums, onders wenn es mit Natronkalk gemischt in nicht getrocknetem Zunde destilliert wird, diese Spaltung eintritt, und daß auch Campheroron, mit gleichen Teilen W. auf geschmolzenes Ätzkali getropft, die iche Spaltung erleidet:

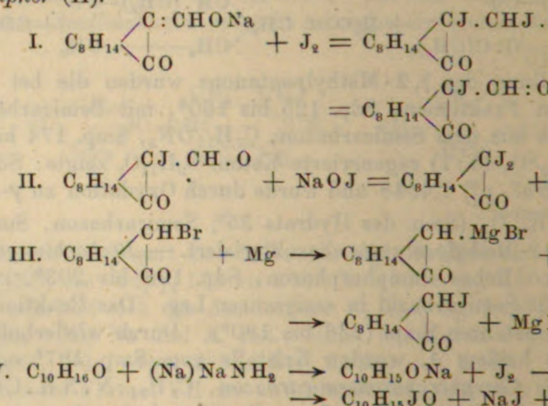


r Reindarstellung des 1,2-Methylpentanons wurden die bei obigen k. erhaltenen Fraktionen, Sdp. 125 bis 160°, mit Semicarbazidlsg. andelt. Das aus dem Semicarbazon, $C_7H_{13}ON_3$, Smp. 174 bis 176° s A.), mit H_2SO_4 (1 : 1) regenerierte Keton, $C_9H_{11}O$, zeigte: Sdp. 140 141°, D. 0,917, n_D^{20} 1,4348 und wurde durch Oxydation zu *γ-Acetyltersäure*, $C_6H_{10}O_3$ (Smp. des Hydrats 35°, Semicarbazon, Smp. 170 171°), als *1,2-Methylpentanon* charakterisiert. — *Beobachtungen über mpherphoron.* Rohes Campherphoron, Sdp. 198 bis 203°, reagiert r langsam mit Semicarbazid in essigsaurer Lsg. Das Reaktionsprod. gt keinen konstanten Smp. (136 bis 180°). Durch wiederholte Krillisation aus heißem A. wurden Kristalle vom Smp. 197° erhalten, das *normale Campherphoronsemicarbazon*, $C_9H_{14}:N.NH.CONH_2$, präsentieren. Geht man von reinem Campherphoron (s. unten) aus, erhält man schon nach 12 Stunden ein grobkristallinisches Pulver, np. 135°, in dem wahrscheinlich das *Acetat eines Bisemicarbazons* vorgt. Es ist ll. in heißem W.; aus dieser Lsg. fällt auf Zusatz von krinsäure ein gelbes Pikrat, Smp. 145°. Beim Behandeln der bei 135° melzenden Kristalle mit Na_2CO_3 entsteht das normale Semicarbazon, np. 197 bis 198°. Wird dieses mit Na-Acetat und Semicarbazidchlordrat in Eisessiglsg. 24 Stunden sich selbst überlassen, so entsteht auf satz von W. keine Fällung, wohl aber scheidet sich auf Zusatz von krinsäure ein gelbes Pikrat, $C_9H_{14}{<}^{N.NH.CO.NH_2}_{NH.NH.CO.NH_2} + C_6H_2.OH$ $(NO_2)_3$, Smp. 146 bis 147°, aus. Aus dem Semicarbazon regeneriertes mpherphoron zeigte folgende Eigenschaften: Sdp. 199 bis 201°, 0,93, n_D^{20} 1,4807, Molekularrefraktion 42,21. Die Bildung des von erp und Müller[1]) durch Behandlung von Campherphoron mit SO_2 haltenen *β*-Campherphorons, Oxim Smp. 82 bis 83°, hat Vf. nicht obachten können. Er erhielt dabei nur ein sehr reines Campheroron, Sdp. 200 bis 202°, D. 0,933, n_D^{20} 1,4824; *Campherphoronhydroxylnin*, Smp. 119 bis 120°. Vielleicht liegt in dem Oxim, Smp. 82 bis 3°, normales Campherphoronoxim vor. *Stlm.*

[1]) Ann. Chem. **299**, 233; JB. f. 1897, S. 1421.

Giuseppe Oddo. Zur Geschichte der Konstit Camphers [1]). — Vf. macht, veranlaßt durch die Behauptung die Campherformel von N. Collie sei älter als die sein liche Prioritätsansprüche geltend.

J. W. Brühl. Untersuchungen in der Campherg Wird eine alkalische Lsg. von *Oxymethylencampher* mi alkoh. Lsg. von Jod bis zur Entfärbung versetzt, so fä Zeit der in gelben Blättchen kristallisierende *Dijodcam* Bildung des Dijodids geht in zwei Phasen vor sich. I überschüssigen Alkalis bildet sich zunächst *Jodformylca* man zu einer methylalkoh. Lsg. dieses Körpers Alkali und Jod zu, so entsteht unter Vermittelung des Na-Hy *jodcampher* (II).



I. $C_8H_{14}\langle{}^{C:CHONa}_{CO} + J_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CJ.CHJ.}_{CO}$

$= C_8H_{14}\langle{}^{CJ.CH:O}_{CO}$

II. $C_8H_{14}\langle{}^{CJ.CH.O}_{CO} + NaOJ = C_8H_{14}\langle{}^{CJ_2}_{CO} +$

III. $C_8H_{14}\langle{}^{CHBr}_{CO} + Mg \longrightarrow C_8H_{14}\langle{}^{CH.MgBr}_{CO}$

$\longrightarrow C_8H_{14}\langle{}^{CHJ}_{CO} + Mg$

IV. $C_{10}H_{16}O + (Na)NaNH_2 \longrightarrow C_{10}H_{15}ONa + J_2$ —

$\longrightarrow C_{10}H_{15}JO + NaJ +$

Beide Verbb. sind sehr reaktionsfähig (vgl. nachst. Ref.) von Alkalien oder Alkoholaten bildet sich aus beiden V *campher*, der außerdem erhalten wurde: aus Monobrom successive Einw. von Mg und Jod (III); aus Campher, N und J (IV). In dem oben erwähnten *Jodformylcampher* l die Formylgruppe leicht eliminieren, als auch das Jod tauschen [4]). — Die Umsetzungen der o-o-Dihaloidcam Teil bereits in anderen Abhandlungen [5]) besprochen. I *formylcampher* und *-menthon* die Dibromide nicht erhältli sich aus dem leichten Zerfall dieser Verbb. in die o-Mo Alkaliformiat bei Ggw. von Alkali (vgl. auch nachst. Re

J. W. Brühl. Untersuchungen in der Campher I. *Jodformylcampher*, $C_{11}H_{15}O_2J$ (vgl. vorst. Ref.), gelb Smp. 67 bis 68°; zers. sich am Licht unter Jodabschei in alkoh. oder Acetonlsg.; beständig in Eisessiglsg.; löst si in konz. HCl. II. *o-o-Dijodcampher*, $C_{10}H_{14}J_2O$, safra

---

[1]) Ber. **37**, 511—515; Gazz. chim. ital. **34**, II, 31—35. — Die Konstitution des Camphers und seiner wichtigsten D schweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1903. Seite 11—12. — [3]) Ber — [4]) Ber. **36**, 4286; JB. f. 1903, S. 1508; Ber. **37**, 759; diese — [5]) Ber. **36**, 4298; JB. f. 1903, S. 1508; Ber. **37**, 757, 76 S. 1734 f. — [6]) Ber. **37**, 2163—2178.

. 108° (aus Eisessig); unl. in W.; ll. in Bzl., Chlf., Ä. usw.; wl. in oin und Aceton nicht ohne Zers.; in Eisessig wl. mit geringer Zers. d Dijodcampher in Bzl. oder Xylol mit aktiviertem Na-Methylat ocht, so entsteht neben wenig *Oxymethylencampher* hauptsächlich *pher*. Demnach vollzieht sich die Rk. quantitativ entgegengesetzt bei o-o-Dibromcampher. III. Durch Kochen von *Jodformylcampher* einer methylalkoh. Lsg. von Na-Methylat oder von *Dijodcampher* 50%iger NaOH-Lauge bilden sich im ersten Falle 50 bis 70 Proz., zweiten 40 Proz. *o-Jodcampher*, $C_{10}H_{15}JO$, farblose Nadeln oder men, Smp. 42 bis 43°; mit Ag-Acetat in Eisessig gekocht, entsteht pher; mit aktiviertem Na-Methylat in Xylollsg. Campher und Oxy-nylencampher (22 Proz.), wodurch die Verb. als o-Jodcampher charak-iert wird. Bei der Darstellung des *Jodcamphers* aus Bromcampher, und Jod entstehen nur 22 Proz. dieser Verb. neben sehr viel pher und nicht identifizierten Ölen. Vf. glaubt dies darauf zurück-en zu können, daß die in Ä. unl. Bromcamphermagnesiumverb. eine erb. ist und nur schwer mit Jod reagiert unter Bildung einer Verb. $\left(C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\\ \ddot{}\\ C.O\end{matrix}\right.\right)_2$(?), hauptsächlich aber — durch Einw. von W. — Campher rt. Aus *o-Chlorcampher* wurde kein Jodcampher erhalten. Aus pher, $NaNH_2$ und J in äth. Lsg. entstehen nur 15 Proz. o-Jod-pher. Die Umsetzung scheint sehr verwickelt zu sein. Bei der v. von $NaNH_2$ auf Campher scheint ein Gemisch der C- und O-Verbb. Metalles gebildet zu werden, von denen erstere bei Einw. von Jod campher liefert, letztere ein unbeständiges Jodid, das beim Zerfall pher regeneriert. Wird bei dieser Rk. Na-Campher verwandt, der ch Einw. von in Ä. suspendiertem Na-Staub auf Campher erhalten de, so beträgt die Ausbeute an o-Jodcampher 82 Proz. der Theorie. Hälfte des Camphers wird durch nascierenden H zu Borneol red.). Übereinstimmung mit Haller[1]) wurde die Bildung eines unbestän-n Jodids beobachtet, das aber nicht, wie Haller annimmt, in pher und Jodwasserstoff, sondern zum Teil in Borneol und Jod ällt: $2\,C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH.OJ\end{matrix}\right. + H_2O = 2\,C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CHOH\end{matrix}\right. + J_2 + O$; zum eren Teil ein Kondensationsprod. $\left(C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH.O\end{matrix}\right.\right)_2$(?) bildet. *Brom-nylcampher*, Smp. 40 bis 42°, analog wie Jodformylcampher (vgl. t. Ref.) in einer Ausbeute von 70 Proz. erhalten, durch alternierende andlung mit Alkali und Brom in o-o-Dibromcampher überzuführen, ng nicht. Es entsteht dabei lediglich o-Bromcampher, Smp. 76° Proz.). Den gleichen Verlauf nahm ein direkt vom Oxymethylen-pher ausgehender Versuch. — Analog verliefen auch die Versuche *Oxymethylenmenthon*. *Bromformylmenthon*, $C_{11}H_{17}O_2Br$, gelbe Fl., der verd. Alkali die Formylgruppe abspaltet, konz. dagegen das m eliminiert. *o-Monobrommenthon*, $C_{10}H_{17}BrO$, gelbe, nicht unzers. htige Fl. *Stlm.*

[1]) Compt. rend. 87, 695—843; JB. f. 1878, S. 644.

Martin Onslow Forster. Studien in de XIV. Isonitrosocampher [1]). — Vf. berichtet weiter übe meren *Isonitrosocampher* [2]) vom Smp. 114° bzw. 152 die labile Form und isomerisiert sich beim Erhitzen zweite stabile vom Smp. 152°. Mit Benzoylchlorid und l liefert das erste eine gelbe *Benzoylverb.*, Smp. 105 bis eine farblose *Benzoylverb.* vom Smp. 136°. Beide l bilden beim Kochen mit Jodmethyl und Ag_2O den (Isonitrosocamphers, $C_{11}H_{17}O_2N$, Tafeln, Smp. 107°, l. i $[\alpha]_D$. + 197,7° (in Chlf.-Lsg.); wird hydrolysiert zu *säure*, red. mit Zink und Eisessig zu *Aminocampher*, S *zoylverb.*, $C_{17}H_{21}O_2N$, Smp. 132°), und liefert ein O: Smp. 188°, $[\alpha]_D$ — 95,3° (in Chlf.-Lsg.), unl. in W., zeitig mit dem O-Äther bildet sich der *N-Methyläth* camphers, wenn CH_3J auf in alkoh. KOH gelösten l einwirkt; goldgelbes, nicht ohne Zers. sd. Öl, $[\alpha]_D$ - Lsg.). Verd. Säuren hydrolysieren diese Substanz i und *β-Methylhydroxylamin.* Wird mit Zink und Essig *aminocampher*, $C_{11}H_{10}ON$, red.; $Sdp._{760}$ 237 bis 238°; Smp. 115°. Mit Hydroxylamin entsteht *Isonitrosocamp* *chinonmonoxim.* — Bei der Oxydation des Isonitrosoca lischer Ferricyankaliumlsg. bildet sich ein *Peroxyd*, C Kristalle, Smp. 96° unter Zers. (aus Essigester). Da lisierte Oxydationsprod. gibt im Exsiccator W. ab un *Verb.* $C_{20}H_{28}O_5N_2$, Smp. 172 bis 173° (aus verd. A.) Oxydation des Peroxyds an der Luft oder mit HNO_3 Oxydation des Peroxyds an der Luft entsteht ferner O_4N_4, Prismen (aus A.), Smp. 262°, unl. in P.Ä., l. in $POCl_3$ reagiert das lufttrockene Peroxyd unter Bil $C_{20}H_{28}O_4N_2$, sphärische Kristalle aus A., Smp. 207° Bzl., Chlf., beständig gegen alkalische Jodlsg. Mit Hydr *Campherchinon-α-* und *β-dioxim*; Zink und NaOH red. Zink und Eisessig zu *Aminocampher* und *Isonitrosocampl* zoylierung des unbest. Isonitrosocamphers (Smp. 114°) Baumann entstehen zu gleichen Teilen das farblose D und das gelbe, Smp. 105°, bei Ggw. von Pyridin nur da Einw. von Hydroxylamin liefert die farblose Verb. *Camph* und *Benzoësäure*, bei der Reduktion mit Zink und *campher*, mit alkoh. NH_3 *NH_4-Benzoat*, *Benzoësäureäthy* *nitrilsäureester* und eine *Verb.* $C_{20}H_{28}O_3N_2$, Nadeln Essigester). Bei der Einw. von K-Isonitrosocampher Benzoylverb. entsteht das gleiche Anhydrid des Isonit aus der gelben Verb. [3]). Unter dem Einfluß des Lic farblose Benzoylverb. in *α-Camphernitrilsäureanhydrid* *anhydrid.* — Die gelbe Benzoylverb., die ebenso wie d molekular ist, erleidet am Licht die gleiche Zers. — azin reagiert nur der unbeständige Isonitrosocamph

---

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 892—913; Chem. News **89**, 295. **83**, 514; JB. f. 1903, S. 1512. — [3]) l. c.

Isonitrosocampherphenylhydrazon, Smp. 138°, das beim Erwärmen Benzaldehyd gespalten wird in den beständigen *Isonitrosocampher*, 152°. — *Monoacetyl-α-dioxim des Campherchinons*, $C_{12}H_{18}O_3N_2$, nen, Smp. 148 bis 149°, ll. in A., wl. in P.Ä. und heißem W. *Di-yl-α-dioxim des Campherchinons*, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, Nadeln, Smp. 153°, — 59,3° (in Chlf.-Lsg.), ll. in A., Essigester, wl. in P.Ä. — *Di-l-β-dioxim des Campherchinons*, $C_{14}H_{20}O_4N_2$, Nadeln, Smp. 119°, ± 0. *Dibenzoyl-β-dioxim des Campherchinons*, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, Nadeln, 189° aus heißen, konz. Lsgg., hexagonale Prismen, Smp. 191°, kalten, verd. Lsgg., $[\alpha]_D$ + 3,3° (in Chlf.-Lsg.). Bei der Benzoy-ng des β- und auch des δ-Dioxims in Ggw. von Pyridin resultiert isomere *Dibenzoylverb.*, Smp. 134° (aus A.), $[\alpha]_D$ + 51,5° (in Chlf.-), ll. in A., wl. in heißem P.Ä., die bei der Hydrolyse eine Verb. $I_{16}O_2N_2$, Smp. über 260°, l. in Essigester und A., liefert, die im nsatz zu den vier Dioximen des Campherchinons in einer 20%igen H-Lsg. indifferent gegen $FeSO_4$ ist. — *Monobenzoyl-γ-dioxim des pherchinons*, $C_{17}H_{29}O_3N_2$, prismatische Nadeln, Smp. 172° unter ., wl. in A. und Chlf.; $[\alpha]_D$ + 20° (in Chlf.-Lsg.), reagiert mit O_2 in Eisessiglsg. unter Bildung einer Verb. $C_{17}H_{19}O_4N_3$, Prismen, . 112°. *Dibenzoyl-γ-dioxim des Campherchinons*, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, nen, Smp. 159° (aus A.), $[\alpha]_D$ — 7,1, wird mit Na-Äthylat ver- zu *Campherchinon-γ-dioxim*, Smp. 138° (nicht, wie früher an-ben, 135°). *Stlm.*

Thomas Martin Lowry und William Robertson. Studien dynamischen Isomerie. II. Löslichkeit als Mittel zur Bestimmung Gleichgewichtsverhältnisse von dynamischen Isomeren. Gleichgewicht chen normalen und Pseudonitroderivaten des Camphers[1]. — *Nitro-pher* und sein π-Bromderivat stehen mit ihren Pseudoformen in -Lsg. im Gleichgewicht, wenn ihre Konzentrationen 5 : 1 betragen. *Stlm.*

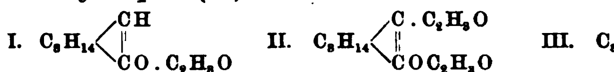
J. Minguin. Äthylidencampher. Äthylhomocamphersäure[2]. — Drehungsvermögen des *Methylencamphers* ist bedeutend höher wie der entsprechenden gesättigten Verb. Das gleiche gilt nach den ersuchungen des Vfs. auch von *Äthyliden-*, *Propyliden-*, *Isobutyliden-* *Amylidencampher*. Äthylidencampher wurde aus Äthylcampher ch Bromieren und Behandeln des Äthylmonobromcamphers mit alkoh. H dargestellt; $Sdp._{10}$ 110 bis 115°, α_D + 113° (Äthylcampher hat + 40°); verbindet sich mit HBr in Eisessig zu dem nicht ohne Zers. enden *Bromäthylcampher* und liefert bei der Oxydation Campher-re und Essigsäure. — Bei der Verseifung des äthylcamphocarbon-ren Methyls bildet sich neben Äthylcampher je nach der Reaktions-peratur *Äthylcamphocarbonsäure* oder *Äthylhomocamphersäure*, Smp. bis 140°, $[\alpha]_D$ + 39,65° (in A.). *Stlm.*

J. W. Brühl. Metallorganische Synthesen der Acylcampher[3]. — *Synthesen mittels Natrium.* Läßt man nach der Claisenschen

---

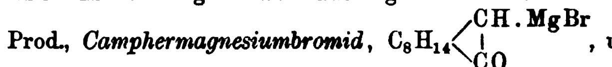
[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1541—1550; Proc. Chem. Soc. **19**, 156; vgl. Chem. vs **87**, 293; JB. f. 1903, S. 1506. — [2]) Compt. rend. **138**, 577—579. — Ber. **37**, 746—761.

Methode[1]), welche zu Oxymethylencampher geführt ha
Alkylformiat Alkylacetat, Essigsäureanhydrid oder A
Campher und Na einwirken, so bildet sich nur in S
campher. Fügt man zu unter Äther befindlichem Na
hinzu, so entsteht, im Gegensatz zu den Beobachtunge
eine klare Lsg., die mit Acetylchlorid heftig reagiert.
neben großen Mengen Borneolacetat hauptsächlich
(O-Acetylcampher) (I) und sehr wenig *Acetylcamphen*
C-Acetylcampher (III).



II. *Magnesiumorganische Synthesen der Acylcampher.*
wirkt in äth. Lsg. lebhaft auf Mg ein. Dabei bildet

Prod., *Camphermagnesiumbromid*, $C_8H_{14}\langle\begin{smallmatrix}CH.MgBr\\|\\CO\end{smallmatrix}$, u



Prod. von vielleicht folgender Konstitution: C_8H_{14}

Unrichtig ist die Annahme Malgrems[3]), daß das in Ä. u
menge von Camphermagnesium und Magnesiumbromid
unter Ä. entstanden, in Ä. l. ist. Beide Mg-Verbb. liefe
mit W. und Säuren Campher neben nicht näher untersu
Ferner wurde, entgegen den Angaben Malgrems,
Bromcampher und Mg auch in sd. Xylollsg. miteinande
daß die Reaktionsprodd. von Mg- und Bromcampher
Acetylcampher und *Acetylcamphenolacetat* sind. Frü
gewiesen, daß die Mg-Verbb. des Jod- bzw. Bromcam
esters bei Einw. von Acylhaloid *C-Acylderivate* liefern,
Anwendung von Acylestern. Mit Bromcampher bzw.
führen auch die Ester zu *C-Acylderivaten*, wenn ma
Mg und den betreffenden Ester gleichzeitig aufeinande
Als Nebenprod. entsteht dabei eine geringe Menge ei
Verb. Bei der Entstehung der Acylcampher ist di

Zwischenstufe anzunehmen: $R_1CO.OR_{11} + RMgX$ =

Das nie fehlende Auftreten von Campher bei dieser Rk.
sten durch eine partielle Enolisation des Camphermagne
erklären, die auch als innere Grignardsche Rk. aufgefa
Die Ausbeute an Acylcamphern, deren Synthese bis
campher durchgeführt wurde (vgl. nachstehendes Ref.),
Größe der einzuführenden Radikale stetig ab. An S
campher kann zu diesen Synthesen auch *Jodcampher* v
III. *Zinkorganische Synthesen von Acylcamphern.* Läßt
camphocarbonsäureester Zn- und Alkylhaloide einwirke
ausschließlich *O-acylierte Verbb.* Bei Brom- und Jo
jedoch auch die Zinkrk. in guter Ausbeute (etwa 30 Pr

[1]) Ann. Chem. 281, 314; JB. f. 1894, S. 1793. — [2]) B
f. 1903, S. 1503. — [3]) l. c.

renn man 1 Mol. Bromcampher und 1 Mol. Essigester mit -Staub längere Zeit in Ä. oder Xylol zum Sieden erhitzt, W. und verd. Säure durchschüttelt nnd mit NaOH-Lauge Die alkalische Lauge liefert nach dem Ansäuern und Ab- Wasserdampf reinen *C-Acetylcampher*. IV. *Einwirkung von und Essigester auf oo-Dibrom- und oo-Dijodcampher.* Fügt er Mischung von 2 Atomen Mg-Pulver, etwas Ä. und 2 Moll. allmählich 1 Mol. oo-Dibrom-(jod-)campher hinzu und erhitzt ören der Eigenrk. noch einige Zeit zum Sieden, säuert an ert das Reaktionsprod. im Vakuum, so geht bei 100 bis 140° n Gemenge fester und fl. Verbb. über, aus denen durch Aus- *Monobromcampher*, Smp. 76°, isoliert wurde. In dem fl. Ge- nte *Acetylcampher* durch die Eisenchloridrk. und durch Über- sein Cu-Salz nachgewiesen werden und außerdem eine durch nge weitere Mengen Acetylcampher liefernde Verb., wahr- *Acetylcamphenolacetat.* V. *Einwirkung von Magnesium und auf Bromformylcampher.* Während Mg auf Bromformyl-

$_8H_{14}\langle \begin{matrix} CBr.(CH:O) \\ | \\ CO \end{matrix}$ in Ä. oder Bzl. gar nicht einwirkt, son-

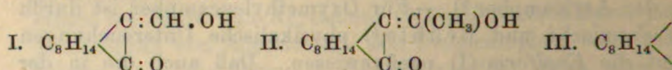
in sd. Xylollsg., findet bei Ggw. von Essigester schon bei er Temperatur in Ä. unter heftiger Rk. die Bildung einer tatt, die beim Zersetzen mit W. *Oxymethylencampher*, Smp. . Es gelingt also auch in diesem Falle nicht, ein zweites o-Methylengruppe einzuführen. Der Essigester wirkt ledig- tisch analog den Alkylacetaten und dem Kohlendioxyd bei g- und Zn-organischen Rkk.[1]). *Stlm.*

Brühl. Chemische und physikalische Eigenschaften und n der Acylcampher[2]). — Für Oxymethylencampher ist durch) chemische und Brühls[4]) physikalische Untersuchungen heit die *Enolform* (I) nachgewiesen. Daß auch die in der n Abhandlung (vgl. vorstehendes Ref.) dargestellten *Acyl-* alog konstituiert sind, konnte durch Vergleich ihrer chemi- physikalischen Eigenschaften untereinander und mit Oxy- mpher bewiesen werden. Von den aliphatischen Acylcamphern Anfangsglied der Reihe fest, alle übrigen sind farblose, an asch gelb werdende Fll. Oxymethylencampher riecht stark her, Acetylcampher ausgesprochen mentholartig, ebenso Pro- tyryl- und i-Valerylcampher, jedoch schwächer. Die Siede- (vgl. Tabelle) zeigt kontinuierliches, aber nicht proportio- igen.

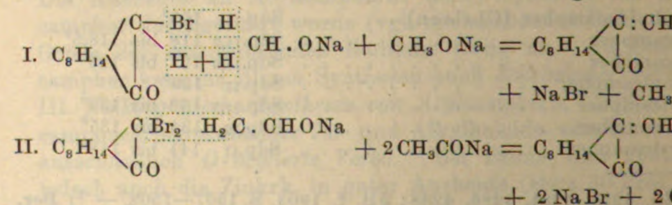
ethylencampher (Claisen)	$Sdp._{11}$	105°
lcampher	$Sdp._{11,2}$	118 bis 118,5°
lcampher	$Sdp._{15,5}$	127 bis 128°
onylcampher	$Sdp._{11}$	129°
ylcampher	$Sdp._{11,2}$	132 bis 133°
ylcampher	$Sdp._{12}$	134 bis 135°
rylcampher	$Sdp._{11}$	141 bis 148°

36, 4278, 4284, 4286, 4288; JB. f. 1903, S. 1507—1508. — [2]) Ber. 3. — [3]) Ann. Chem. 281, 306; JB. f. 1894, S. 1739. — [4]) J. pr. 0, 209; Zeitschr. physik. Chem. 34, 31; JB. f. 1894, S. 726.

Die Acidität nimmt mit steigendem Mol.-Gew. des Acylrest ab. Oxymethylencampher ist eine starke Säure, die Essi ihren Salzen frei macht. Demgemäß entzieht NaOH-Lauge einer äth. Lsg. rasch und vollständig. Acetylcampher löst glatt in der mol. Menge n-Lauge, aber diese Lsg. reagier und trübt sich an der Luft durch CO_2-Anziehung, während methylencampher in Na-Carbonat und Bicarbonat löst. dieser schwächeren Acidität läßt sich Acetylcampher noch m Menge n-Lauge aus seiner äth. Lsg. extrahieren, der Propio nur noch mit 8%iger NaOH-Lauge, weit schwieriger d campher; der i-Valerylcampher nur noch mit 50%iger Lau vollständig. Acetylcampher liefert in methylalkoh. Lsg. mit ein neutrales Cu-Salz, olivgrünes Pulver, unl. in W., ll. i nischen Lösungsmitteln, wl. in kaltem Ligroin, Smp. 201 bis höheren Homologen scheinen ebenfalls neutrale Cu-Salze zu alkoh. FCl_3 zeigen Oxymethylencampher und seine Hom purpurrote Färbung, die bei weiterem Zutropfen von $FeCl_3$ violett in Indigoblau übergeht. Die positiven Ergebnisse und Permanganatprobe machen in allen diesen Verbb. die Äthylenbindung wahrscheinlich. Auch auf spektrometris ließ sich feststellen, daß alle hier betrachteten Verbb. keine bzw. Diketone, sondern die enolisierten Gebilde darstellen. hältnis zu den berechneten größeren Werte für die Molekul und Dispersion sind auf die konjugierte Äthylen- und Carb bindung, C=C=O, zurückzuführen. Demnach sind die V Acetyl-, Propionylcampher usw. zu benennen, sondern ric äthylidencampher (II), Oxypropylidencampher usw. entspr Konstitutionsformeln:



J. W. Brühl. Über neue Methoden der Bildung von O verbindungen[1]). — Läßt man auf in sd. Bzl. oder Xylol s „aktiviertes“[2]) Na-Methylat o-Mono- oder Dihalogen-(Cl, B einwirken, so erfolgt nach kurzer Zeit eine heftige Rk., ind plötzlich ein dicker Brei bildet. Das Reaktionsprod. wird n Erkalten gut durchgerührt und darauf mit Eiswasser bis z setzt. Aus der alkoh. Lsg. fällt auf Zusatz von HCl kristalli *methylencampher*, der durch Kristallisation aus verd. A. rei etwa 80° erhalten wurde. Die Rk. verläuft nach folgenden G



[1]) Ber. 37, 2069—2080. — [2]) Daselbst, S. 2066.

rend der nach den Bildungsgleichungen entstehende Methylalkohol ı Dest. leicht nachzuweisen ist, entwickelt sich der nach I. erende H nicht, sondern wird zur Reduktion eines Teiles des Bromhers benutzt. Dementsprechend wird in diesem Falle die Aus- an Oxymethylencampher erheblich geringer. Die Ausbeuten ben bei oo-Dibromcampher 90 Proz., bei o-Bromcampher, Smp. 76°, roz., bei o-Chlorcampher, Smp. 93°, in Bzl.-Lsg. 3 Proz., in Xylol roz. Die vorstehende Rk. ist ein gutes Hilfsmittel zur Ortsnmung für Halogene, da nur in o-Stellung zur acidifizierenden pe (CO) befindliche Halogene zur Bildung der Oxymethylenverbb. igt sind. Demgemäß führte die Rk. mit *β-Dibromcampher*, Smp. erhalten durch Erhitzen von o-Bromcampher mit Brom im Druckauf 120°, nicht zu Oxymethylencampher, während ein vom Vf. darlltes *Brommenthon* in Xylollsg. mit Na-Methylat *Oxymethylenmenthon*,

C:CHOH
$_8$< |
CO

, lieferte, das durch die $FeCl_3$-Rk. charakterisiert en konnte. Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurde die Beobng gemacht, daß Natriummethylat, in gewöhnlicher Weise durch eiben des A. im H-Strom bei 200° dargestellt, in Bzl. suspen-, gar nicht, in siedendem Xylol nur sehr unvollständig auf omcampher reagiert. Mit unter Bzl. dargestelltem Na-Methylat,)Na . $2CH_4O$, konnte nur eine Ausbeute von höchstens 26 Proz. t werden. In methylalkoh. Lsg. wirkt Na-Methylat auf o-Bromher lediglich als Reduktionsmittel, indem Campher usw. gebildet während bei Anwendung des „aktivierten" Na-Methylats der Rest H.ONa fast vollständig dem dehalogenisierten Radikal einverleibt Zur Prüfung der Reduktionswirkung des aktivierten Na-Methylats en noch folgende Versuche angestellt: Erhitzt man *Nitrobenzol* in lsg. mit aktiviertem Na-Methylat, so bildet sich quantitativ *Azoxyl.* *α-Nitrocampher* und *Pinenchlorhydrat* werden nicht verändert. *omnitrocampher*, Smp. 105 bis 106°, geht dabei glatt in *α-Nitroher* über. Durch diese Rk. ist α-Bromnitrocampher als oo-Verb. kterisiert. — Aktiviertes *Kaliummethylat* verhält sich ebenso wie a-Verb.; doch sind die Ausbeuten und Qualität der Reaktionsprodd. ger befriedigend. *Stlm.*

Martin Onslow Forster. Über die Einwirkung von Magnesiumgenalkyl auf Campherderivate [1]). — Die Verb. $C_{12}H_{22}O_2$ aus *Campher-n* und CH_3MgJ bildet farblose, leicht flüchtige Kristalle vom Smp. ll. in den organischen Solventien, sehr wl. in W. Verb. $C_{11}H_{19}O_2N$, *Isonitrosocampher* und CH_3MgJ, kristallinisches Pulver aus W., 180°, l. in Säuren und Alkalien. Verb. $C_{11}H_{19}O_3N$, aus *Nitroher* und CH_3MgJ, Kristalle aus P.Ä., Smp. 83°, unl. in Soda, l. in H. Verb. aus *Oxymethylencampher* und CH_3MgJ, Fl., $Sdp._{765}$ 234°, 9639, $[\alpha]_D$ 170,8°, unl. in Alkalien, gibt mit $FeCl_3$ keine Farbrk. *Stlm.*

Giuseppe Oddo. Metallorganische Synthesen in der Campherpe [2]). — Die Behauptung Malgrems [3]), durch 2stündiges Kochen

[1]) Chem. News 90, 278. — [2]) Ber. 37, 1569—1572; Gazz. chim. ital. 34, —50. — [3]) Ber. 36, 2608; JB. f. 1903, S. 1503.

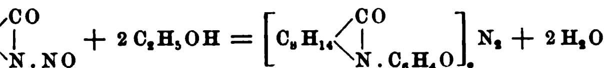
von 1,2 g ($^1/_{20}$ Atom) Mg-Pulver und 23,1 g ($^1/_{10}$ M
100 ccm Toluol neben *Dicampher* 44 Proz. *Dicamp*
haben, ist ungenau, da Vf. unter den gleichen Vers
3,64 Proz., nach 24stündigem Kochen 13,2 Proz
camphochinon erhalten konnte. Eine Ausbeute v
halten, wenn äquimol. Mengen Mg-Pulver und Brom
im Ölbade bis zum Beginn der Rk. erhitzt und nach
noch 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht werde
Dicamphers von Dicamphochinon ist bereits früher b
Bei Versuchen, Dicamphochinon synthetisch durc
Na-Campher mit Camphochinon darzustellen, wu
1. hellgelbe Schüppchen, Smp. 132 bis 133°, 2. fa
136 bis 137°, erhalten, aus deren Analyse hervorg
sation ohne Abspaltung von NaOH bzw. W. vor
Zersetzt man das durch Einw. von Natriumamid auf
entstehende Prod. mit W., so erhält man wenig
bildet sich eine mit Wasserdämpfen flüchtige, gelbe
und zum größten Teil ein in Alkalien l. Gemisch. C
siert sich auch mit Na-Menthon und Na-Acetes
erhaltenen Prodd. sollen näher untersucht werde
Na-Menthon, durch Einw. von $NaNH_2$ auf Ment
einwirken, so bildet sich in guter Ausbeute *Menth*

William A. Noyes und René de M. Tave
von Nitroverbindungen[3]). — Nach Bredt[4]) liefe
dihydroaminocampholytischen Säure, $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{N.NO}$,
ein *Lacton*, $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{O}$. Noyes und Blanchard[5])
holung des Versuchs als Hauptprod. der Zers. akt
Säure und *dihydrocampholytische Säure* und nur seh
Lacton. Bredt[6]) hat auch aus dem *Nitrosoderiv*
säure ein *Lacton*, identisch mit *Isocampholacton*[7]),
der Lauronsäure bzw. ihrer Ester mit salpetriger
lauronsäure, $C_8H_{13}COOH$, *Hydroxylauronsäure*, C_8
campholacton, C_8H_{14}–O–CO, und ein *Kohlenwasse*
nach scheinen dihydroaminocampholytische Säure u
bei Einw. von salpetriger Säure je 2 Oxysäuren z
merie untersucht wurde. Außerdem sollte festges
Isocampholacton das einzige Zersetzungsprod. de
Aminolauronsäureanhydrids ist. Im Verlauf der
beobachtet, daß das Nitroderivat des Aminolaur
Einw. von Alkali dieselben Zersetzungsprodd. gibt
N_2O_3. Bei Einw. von alkoh. KOH wurden *Kon*

---

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 157; JB. f. 1897, S. 22
ital. **27**, II, 106; JB. f. 1897, S. 2236. — [3]) Amer. Che
[4]) Ann. Chem. **314**, 392 (1900). — [5]) Amer. Chem. J
[6]) Ber. **35**, 1291. — [7]) Amer. Chem. J. **17**, 432; JB. f.

deren Bildung sich die Alkohole beteiligen. Die Darst. der
nsäure geschieht am besten durch Schütteln von 100 g
reanhydrid mit 150 ccm konzentrierter NH_3-Lsg., bis Lsg.
ist. Das NH_4-Salz der *α-Campheraminsäure* scheidet sich
aus und wird abfiltriert; aus dem Filtrat wird mit NaOH
der *β-Campheraminsäure* ausgefällt. Das Anhydrid der
onsäure wurde nach früheren Angaben [1]) dargestellt, Sdp.
— 60,1° (in alkoh. Lsg.). Die Nitrosoverb., Smp. 138 bis
e mit absolutem A. befeuchtet und mit 10%igem KOH
hlung versetzt. Der dabei entstehende *Kohlenwasserstoff*,
oben), wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem
hen mit Wasserdampf ein Lacton, *Isocampholacton*, und *Iso-*
über, die durch Ausschütteln ihrer äth. Lsg. mit Na_2CO_3
den, das nur die Säure aufnimmt. Im Destillationsrückstande
xysäure, $Sdp._{25}$ 180 bis 185°, gibt kein Lacton und ist
t der Säure, deren Ester bei der Einw. von N_2O_3 auf Amino-
ster entsteht. *Isocampholacton*, Smp. 32°, $[\alpha]_D$ — 60,7° (in
Ag-Salz der entsprechenden Oxysäure, wl. in W. Vff.
daß die cyklischen 1,3-Oxysäuren nur Lactone bilden können,
ns-Formen vorstellen. — Bei der Zers. der Nitrosoverb. in
thylalkohol bildet sich ein *Kondensationsprod.* $(C_{11}H_{18}NO_2)_2$,
, Smp. 104°, wl. in W. und HCl, l. in A. und P.Ä. *Methyl-*
nsationsprod. $(C_{10}H_{16}NO_2)_2$, Smp. 99°. Bei Anwendung von
d Allylalkohol bilden sich nicht kristallisierende Konden-
. Die Rk. verläuft nach folgender Gleichung:



es Kondensationsprod. mit Methylalkohol werden 11 Proz.
asischen Säure $(C_9H_{15}NO_2)_2$, Smp. 327 bis 328°, erhalten,
rscheinlich eine Azoverb. $C_8H_{14}<^{COOH}_{N}$ $^{HOOC}_{=N}>C_8H_{14}$

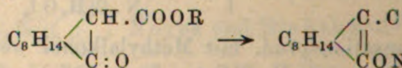
Stlm.

rühl und H. Schröder. Physikochemische Untersuchungen
arbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. I [2]). — Durch
des Mol.-Gew. der *Camphocarbonsäure* durch Gefrierpunkts-
und mit Siedepunktserhöhung wurde gefunden, daß die Säure
Ä. wesentlich *bimolar*, in Methylalkohol und W. monomolar
timmend mit den rein chemischen Beobachtungen (Bildung
d saurer Salze). *Die Ester der Camphocarbonsäure* (Methyl-
er) erwiesen sich, in Bzl. gelöst, durch Siedepunktserhöhung
lar, und sie sind so gut wie sicher auch in alkoh. Medien
elöstem Zustande monomolar. Die *Na-Salze der Campho-*
ster sind zufolge der Siedepunktserhöhung in Ä. und Bzl.
tramolar, in Methylalkohol dagegen gar nicht assoziiert,
gehend ionisiert. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen

. Chem. J. 16, 506—507; JB. f. 1894 S. 988. — [2]) Ber. 37,
vgl. JB. f. 1903, S. 1507.

dem Mol.-Gew. der Camphocarbonsäure, ihrer Salz den verschiedenen Lösungsmitteln und zwischen Ausbleiben der für die Tautomerie charakterisierten vorhanden. Die Camphocarbonsäure, ihre Ester u in Bzl. oder Ä. kein merkliches *elektrisches Leitver* weist sich das Na-Salz der Camphocarbonsäure und sauren Methyls in Methylalkohol als normaler Leiter mit den Resultaten der Siedemethode. Die auf che gewiesene *Selbstverseifung der Estersalze der Ca* wäss. Lsg. wurde zeitlich verfolgt und nachgewies alkoh. Lsg. (bei 17°) gar keine Verseifung stattfind

J. W. Brühl und H. Schröder. Physikochemi der Camphocarbonsäure, ihrer Salze und Estersalze Einblick in die merkwürdigen Erscheinungen zu er Studium der Camphocarbonsäureester und ihrer wurde eine umfassende physikochemische Untersuc genommen. Es galt zunächst, das eigenartige Ver der Camphocarbonester gegen Alkyl-[2]) und Acylha schiedenen Lösungsmitteln aufzuklären, was auf re nicht gelungen war. Über die osmotischen Versuche Leitvermögen dieser Verbb. ist bereits früher (v teilung gemacht. Durch die spektrochemische Bildungsweisen der Na-Verbb. der Camphocarbons alkoh. Lsgg. — wäss. Lsgg. sind wegen der Selbstver — hat sich nun evident erwiesen, daß die Ester der bei der Salzbildung eine Enolisation erfahren und *Enolverbb.* sind:



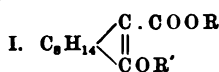
Camphocarbonsäureester Na-Camphocarb

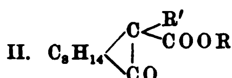
Es hat sich kein experimenteller Anhalt dafür e eine dieser Verbb. bei Zimmertemperatur aus einem G Formen besteht[4]). Die Prüfung der Lsgg. bestan rechnerisch als Mischungen der gelösten und der behandelt wurden. Nach den bekannten optisch von Biot und Arago lassen sich dann die Konstan der Lsg. ermitteln. Untersucht wurden die Na- *carbonsäuremethyl-*, *-äthyl-* und *-amylesters* in *Methy* *alkohol*. Bezüglich des spez. Einflusses der Lösungs daß derselbe bei hohen Konzz. entweder gleich oder ü ist, daß in amylalkoh. Lsg. die Dispersionswerte $H\gamma$ des Lösungsmittels unabhängig, in äthyl- und no alkoh. Lsgg. dagegen von dem Konzentrationsgra abhängig sind. Da auch die Na-Alkoholate spektr gleiche Verhalten zeigen, so lassen sich die obigen B

---

[1]) Ber. 37, 3943—3958. — [2]) Ber. 35, 3619. — [3]) 4273; JB. f. 1903, S. 1508. — [4]) Vgl. Ber. 37, 3488, 34

rende Kraft des Methyl- und Äthylalkohols und das Fehlen
im Amylalkohol erklären, in Übereinstimmung mit dem
schen Verhalten. Bekanntlich ist es bisher auf keine Weise
olförmige Alkylderivate der Camphocarbonsäureester (I) zu
Die Na-Estersalze der Camphocarbonsäure reagieren mit
n, aber nur in alkoh. Medien, unter Bildung der keto-
kylderivate (II).





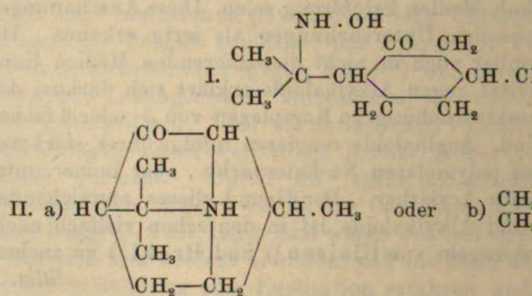
oin und Ä. sind die Na-Verbb. gegen Alkylhaloid indifferent.
her angenommen, daß diese in nicht dissoziierenden Medien
Salze die Enolsalze darstellen und daß ihre Passivität gegen
von der Nichtexistenzfähigkeit der enolförmigen Alkyl-
rühre. Daraus ergab sich dann der nächste Schluß, daß
salze in alkoh. Medien ketoförmig seien. Diese Anschauungen
die vorstehenden Untersuchungen als irrig erkannt. Die
e sind offenbar auch in nicht dissoziierenden Medien Enol-
ihre Passivität gegen Alkylhaloide erklärt sich daraus, daß
er Siedepunktserhöhung zu Komplexen von 3- oder 4 fachen
erisiert sind. Acylhaloide reagieren infolge ihrer stärkeren
ch mit den polymolaren Na-Esterverbb., aber immer unter
enolförmigen Acyläther. Der Grund dieses abweichenden
der Acyl- und Alkylhaloide ist in den schon vielfach nach-
Substitutionsregeln von Claisen[1]) und Brühl[2]) zu suchen.
Stlm.

rühl. Über das physiologische Verhalten einiger Campher-
— Über den Zusammenhang der *physiologischen Wirkungen*
rs mit seiner chemischen Konstitution ist bisher wenig be-
physiologische Untersuchung einiger Campherderivate, die
cht ausgeführt wurde, den im Blute und anderen Organ-
nd daher gefährlichen Campher durch Derivate zu ersetzen,
dieselben zum Teil völlig unwirksam sind, wie Campho-
, zum Teil nur sehr schwache Campherwirkungen zeigen,
r der Camphocarbonsäure. Oxymethylencampher, der von
n Form seines Na-Salzes physiologisch geprüft wurde, zeigte
ereigenschaften. Hunde vertragen die einmalige innerliche
von 0,5 bis 1 g, Kaninchen 0,1 bis 0,5 g subcutan. Die
estanden nie in Aufregungserscheinungen. Bei Fröschen
tödlich infolge zentraler Nerven- und Herzlähmung. Der
iere enthielt eine gepaarte Glycuronsäure sowie unveränderte
Die baktericiden Eigenschaften dieses Körpers sind nach der
E. Levy zwar vorhanden, aber nur schwach entwickelt.
n- und Oxypropylidencampher zeigen dagegen nach R. Gott-
ischen Krampfwirkungen des Camphers; die letale Dosis des
bcutan injiziert, liegt beim Kaninchen zwischen 0,5 und

25, 1763; JB. f. 1892, S. 1736; Ann. Chem. 277, 206; JB. f.
5. — [2]) J. pr. Chem. [2] 50, 160 ff., 180 ff., 220; JB. f. 1894,
) Ber. 37, 2178—2183.

1 g pro kg, des letzteren zwischen 2,0 und 2,5 g
oo-Dijodcampher, von E. Merk geprüft, komm
nicht in Betracht, da beide keine baktericiden V
auf die Schleimhäute stark ätzend wirken, wohl i
von Jod.

F. W. Semmler. Über Anhydro-Hydroxy
Ketone. (Vorläufige Mitteilung[1]). — Läßt man
Ketone Hydroxylamin einwirken, so bildet sich
dingungen ein Additionsprod., aus Pulegon z. B.
$C_{10}H_{16}O.NH_2.OH$ (I). Aus dieser Verb. spalte
mit konz. Säuren W. ab, dabei entsteht neben
Basen eine *Base* $C_{10}H_{17}NO$, welche ein bicyklische
scheint, ausgesprochenen Alkaloidcharakter besit
folgenden Untersuchungen vom Vf. als *α-Anhy
amin* (II) angesprochen wird.

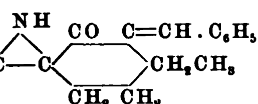


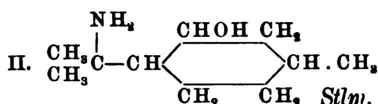
Die über das in Ä. unl. Pikrat, Smp. 152°, gerein
siedet bei 91° (8 mm); D.[20] 0,9721, n_D 1,4757, [α
kularrefraktion 48,38; ber. für ein Ketoimin, C_{10}
Bindung 47,86; für ein Ketoamin mit einer dop
Sie ist eine schwache Base, wl. in W., in kaltem le
bildet ein unbeständiges Chlorhydrat und gibt fa
rkk.; Fehlingsche Lsg. wird nicht red., dageg
Ag-Spiegel; beständig gegen Alkalien, Säuren
harnstoff, $C_6H_5.NH.CS.N.C_{10}H_{16}O$, Smp. 134° (
natur der Base wurde festgelegt durch Darst.
.NOH, Smp. 181° (aus Bzl.), l. in Säuren und Al
carbazons, $C_{10}H_{20}N_4O$, Smp. 153 bis 154° (aus
durch Darst. der in Alkali unl. *Benzolsulfonylbase*, C
Smp. 120° (aus Ä.), und *Methylbase*, $C_{10}H_{16}$(CH
104°, D[20] 0,968, n_D 1,480; Pikrat, Smp. 170°. D
die Base $C_{10}H_{17}NO$ unter Ringsprengung zu
(Alkamin), $C_{10}H_{21}NO$, Sdp.$_{18}$ 134 bis 135°, D. 0,
die ein in Ä. l. Pikrat und ein Carbamat bildet.
staub nach Willstätter[2]) red., resultiert eine B
106°, D.[20] 0,952, n_D 1,4721, $[α]_D$ —5°; Thioharn
Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1]) Ber. **37**, 950—957. — [2]) Ber. **33**, 1170.

W. Semmler. Über α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin [1]). — ondensation des α-Anhydro-Pulegonhydroxylamins [2]) mit 1 Mol. ehyd in alkalischer Lsg. ist sehr wahrscheinlich gemacht, daß e der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe das Wasser- n bei der Wasserabspaltung hergegeben hat. *Benzyliden- dro-Pulegonhydroxylamin* (I), $C_6H_5CH:C_{10}H_{15}NO$, Nadeln, Smp. 106° aus Ä.; Pikrat, $C_{23}H_{24}N_4O_8$, Smp. 125 bis 126°, unl. in *Tetrahydrobase*, $C_{10}H_{21}ON$ [2]), bildet einen Thioharnstoff, $C_{10}H_{21}ON$:CS, Smp. 132°, aus Bzl.; etwas über den Smp. erhitzt, findet ickelung statt, und der Körper schm. nunmehr bei 170°. Die Base entsteht auch aus *Pulegonhydroxylamin* durch Reduktion und A., demnach muß sie Formel II besitzen, zumal *Pulegon-* $C_{10}H_{19}NO$, Sdp.$_{10}$ 99 bis 100°, $[\alpha]_D$ + 18° 45′, D^{20} 0,962, n_D bei der Reduktion das gleiche Prod. liefert.





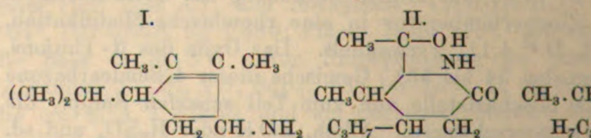
Stlm.

Harries und Louis Roy. Über Umwandlungsprodukte des hydroxylamins [3]). — Wird Pulegon mit einer wäss. Lsg. von .HCl gekocht, so entsteht kein Hydroxylaminadditionsprod., unter Austritt von W. eine *Base* $C_{10}H_{17}NO$, Sdp.$_{13}$ 102 bis ie ein Oxalat und Pikrat bildet und noch Ketoneigenschaften *Stlm.*

Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. handlung.) Über Verbindungen der Thujonreihe. Mitbearbeitet Böcker und W. Fritzsche [4]). — I. *Über isomere Thujone.* vor längerer Zeit war von Semmler die Existenz *isomerer Thujone* t worden. Vf. hat nun durch Überführung der Thujone ver- er thujonhaltiger äth. Öle in Semicarbazone nachgewiesen, daß irliche Vorkommen von zwei, vielleicht auch drei (?) physikalisch Thujonen anzunehmen ist, die als α-, β- und γ-Thujon bezeichnet α-*Thujon*, Sdp. 200 bis 201°, D. 0,912, n_D^{22} 1,4503, $[\alpha]_D$ 9 bis 10°, in in A. schwer l. kristallinisches Semicarbazon, Smp. 186 bis $]_D$ + 59,5°, l. in kaltem Ä., schwer l. in kaltem Methylalkohol, ch hemiëdrisch, und ein amorphes, in A. ll. Semicarbazon, Smp. 0°. Das Oxim des α-Thujons, linksdrehend, hat bisher nicht siert erhalten werden können. β-*Thujon*, $[\alpha]_D$ etwa + 70°, n wenig Methylalkohol ein labiles hexagonales Semicarbazon, 2 bis 174°, D.^{25} 1,08, das sich in Berührung mit überschüssigem mittel bei Zimmertemperatur in eine rhombische Modifikation, 0 bis 172°, D.^{25} 1,11, verwandelt. Das Oxim des β-Thujons, ehend, schm. bei 54 bis 55°. Gemische dieser 4 Semicarbazone verschiedene Mischkristalle von zum Teil scharfen Smpp., die ersuchung sehr erschweren. Alkoh. KOH oder H_2SO_4 und sd. säure isomerisieren zum Teil. Daher muß zur Regeneration der aus den Semicarbazonen Phtalsäureanhydrid verwandt werden.

Ber. **37**, 2282—2289. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ber. **37**, [4]) Ann. Chem. **336**, 247—280.

Die Isomerie beruht nur auf der räumlichen Stellung
woraus sich erklärt, daß α- und β-Thujon bei der
Thujaketosäure liefern. *Wermutöl* ist reich an β-Th
auch etwas von der α-Verb.; *Artemisiaöl* und *Salbeiö*
mischen von α- und β-Thujon. *Thujaöl* enthält we
Tanacetöl wesentlich β-Thujon. Im Salbeiöl ist außer
Vorhandensein eines besonderen γ-Thujons anzunehm
Mitteilungen über einige Verbindungen der Thujonre
β-Thujonoxim, Smp. 54 bis 55° (Benzoylverb., Smp
Methylalkohol), mit H_2SO_4 um, so bildet sich das bei
Oxim des Isothujons. Wird die Umlagerung dagegen
ausgeführt (5 g Oxim in 40 ccm Chlf. und 6,5 g PCl
das bei 90° schm. *Isoxim des Thujons*, l. in kochen
Säuren. Beim Erhitzen des Isoxims mit konz. HC
spaltung zu einer Amidosäure nicht. Mit Na und
sich die Verb. zu einer sauerstofffreien, sekundären
red., die durch Ausschütteln des Chlorhydrats mit Ä. v
Isoxim getrennt wurde und ein *Nitrosamin*, $C_{10}H_{18}N$
56°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, bildet. CH_3
unter Bildung eines nicht kristallisierenden Ammoni
das Chlorid verwandelt, ein Pt-Salz, $[C_{10}H_{18}N(CH_3)$
Bei der Darst. des Isothujons bildet sich etwas *Cym*
Smp. 120°; Benzoylverb., $C_{10}H_{16}NOCOC_6H_5$, Smp.
Methylalkohol, bildet mit HCl in äth. Lsg. ein Chlorhy
.HCl. Umlagerungsversuche des Oxims in ein Isoxim
Das durch Reduktion erhaltene *Isothujonamin*[2]) (I) li
verb. $C_{10}H_{17}NH.COC_6H_5$, Smp. 127 bis 128°, un
spaltung von NH_3 leicht in *Isothujon* über. Dahe
nicht, durch Einw. von $NaNO_2$ zum Isothujol zu ge
der Darst. von *Thujamenthonoxim* beobachteten, nicht
teile stellen kein Isomeres dar, sondern das Flüssigb
geringe Mengen Thujamenthol veranlaßt. Benzoyl
$C_{10}H_{18}NO.CO.C_6H_5$, Smp. 135 bis 136° unter Zers.;
schm., aus Methylalkohol kristallisiert, bei etwa 99 bi
116 bis 117°. Eine direkte Aufspaltung zu einer An
gelungen. Oxydiert man das Isoxim in der Wärme mit
so entsteht neben *Isopropyllävulinsäure* ein *Oxyisoxi*
Smp. 173 bis 174°, aus Methylalkohol, das beim Ko
HCl zu *Thujamenthoketosäure* (III), $C_{10}H_{18}O_3$, au
Semicarbazon, $C_{11}H_{21}O_3N_3$, Smp. 181 bis 182 bzw. 1

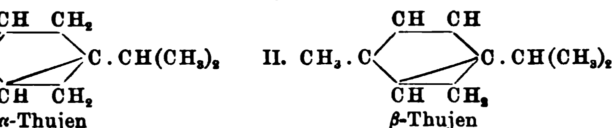


L. Tschugaeff. Über einige Derivate des T
leicht zersetzlichen Anteile des Thujylxanthogen

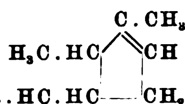
---

[1]) Ann. Chem. 286, 97. — [2]) JB. f. 1895, S. 2058. — [3])

. S . CH_3, liefern bei der Dest. einen linksdrehenden Kohlen-
ι-Thujen [1]), $C_{10}H_{16}$, die schwerer zersetzlichen (etwa $^1/_{10}$)
hendes Isomeres, *β-Thujen* [2]), das in reinem Zustande bei
(750 mm) siedet, $[\alpha]_D$ + 77,43°, $D._4^{20}$ 0,8248, n_D^{22} 1,44842,
α-Thujen, Sdp. 152 bis 152,5°, $D._4^{20}$ 0,8275, n_D^{20} 1,45042
de. α-Thujen bildet mit HBr in Eisessiglsg. Dipenten-
, Smp. 58 bis 59°, aus β-Thujen konnte kein kristallisiertes
alten werden. Die den beiden Thujenen vom Vf. zu-
Formeln (I und II) stimmen mit den Oxydationsergebnissen
ow und Skworzow überein, nach denen die hochsiedenden
es Thujens (α-Thujen) *Homotanacetondicarbonsäure*, die
lenden Fraktionen (β-Thujen) *α-Tanacetondicarbonsäure*
hzeitig findet damit auch die geringere Beständigkeit des
n entsprechenden Xanthogenats eine Erklärung, da die
spaltung leichter von einem tertiär, als von einem sekundär
Kohlenstoffatom vor sich geht.



xanthogensäuremethylester, $C_{10}H_{19}O . CS . S . CH_3$, zers. sich
er Dest. in einen dem Isothujon und Thujamenthol ent-
Kohlenwasserstoff *Thujamenthen*, $C_{10}H_{18}$, Sdp. 157 bis
3046, n_D^{20} 1,44591, $[\alpha]_D$ ± 0, Molekularrefraktion 45,74,
₃$\digamma$) 45,63, liefert mit Nitrosylchlorid ein kristallisiertes
. Wahrscheinlich kommt ihm folgende Konstitution zu:



Stlm

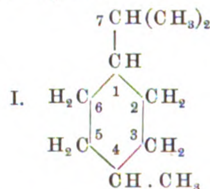
ann und Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden,
in Holzminden. Verfahren zur Darstellung eines wohl-
squiterpenalkohols. [D. R.-P. Nr. 149603] [3]). — Unter-
Moschuskernöl, Lindenblütenöl oder die Blütenöle ver-
kazienarten (z. B. Acacia farnesiana, Robinia pseudacacia)
Verseifung der Ester der fraktionierten Dest., so erhält
uen *Sesquiterpenalkohol*, der durch feinen blumigen, sehr
Geruch ausgezeichnet ist und mit dem Namen *Farnesol*
rd. Das so erhaltene Prod. ist aber nicht leicht ganz frei
Riechstoffen zu erhalten. Um nun ein reineres Prod. von
iche zu bekommen, behandelt man die oben erwähnten
er jene Fraktionen der fraktionierten Dest., welche bei
zwischen 150 bis 200° sieden, mit Säureanhydriden
hydrid, Camphersäureanhydrid, Benzoësäureanhydrid usw.)
die dadurch zu erhaltenden und auf bekannte Weise zu
ster. *Oett.*

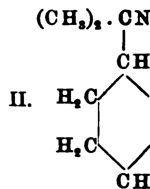
3, 3118. — [2]) Ber. 34, 2279. — [3]) Patentbl. 25, 650.

Haarmann und Reimer, **Chemische Fabrik** G. m. b. H., in Holzminden. **Verfahren zur Darstell** Blumengerüche. [D. R.-P. Nr. 150501][1]). — **Man** 160° unter 10 mm Druck sd. Alkohol $C_{15}H_{26}O$, ***Farnesol*** und dem Brechungsindex n_D 1,488, **dessen entsprech** Semicarbazon, Smp. 133 bis 135°, **liefert, den Mischung** licher oder natürlicher **Riechstoffe zu. Auch der** G Blütenöle kann durch Farnesol **verstärkt und verbess**

Terpene.

M. J. Konowalow. Untersuc**hungen auf dem Geb** verbindungen der Menthanreihe. **II. Mitteilung** [2]). — suchung der Nitrierungsprodd. des ***Menthans*** **stellte** wasserstoff folgendermaßen dar. **Menthol wurde wieder** HBr behandelt, wobei *Menthylbromid*, **Sdp. 114 bis** d_0^{21} 1,1601, erhalten wurde. Durch **Zn-Staub und HCl** in Menthan verwandelt, wobei **das sich daneben** durch Einw. eines Gemisches von HNO_3 und H_2SO Das Menthan, dem infolge seiner **Bildung aus Men** zukommen muß, hat Sdp.$_{754}$ 169,5 **bis 170°**, d_0^0 0, n_D^{21} 1,43757. Bei der Nitrierung **dieses Körpers im** Rohre bei 110° wurde ein Gemisch **von 71 Proz. ein** verb. und 29 Proz. eines Gemenges **einer primären und** verb. erhalten. Die tertiäre Nitroverb., $C_{10}H_{19}NO_2$, S ist eine farblose Fl., d_0^0 1,0005, d_0^{22} 0,9871, n_D^{22} 1,462 führen es in ein Amin über, Sdp.$_{750}$ **109 bis 200°**, d_0^0 (n_D^{22} 1,45622, dessen *HCl-Salz*, $C_{10}H_{19}NH_2 . HCl$, se Nadeln, Smp. 140 bis 150°, bildet. **Das** ***PtCl₄-Doppe*** $. HCl)_2 . PtCl_4$, in kaltem W. **schwer l., in heißem lei** Blättchen, beginnt bei 215° zu **schmelzen, zers. sich**





Die *Benzoylverb.* des Amins, in kaltem **P. Ä. schwer l.,** stallisiert in sternförmig gruppierten **Kristallen, Smp.** thioharnstoff des Amins ließ sich **nicht in Kristallform** Eigenschaften des erhaltenen **Amins sowohl wie sein** mit dem Menthyl-, noch mit dem **Carvomenthylamin vo** tisch sind, so nimmt der Vf. an, **daß dem von ihm darg**

[1]) Patentbl. 25, 975. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ge
[3]) Ber. 26, 2271; JB. f. 1893, S. 1551.

kommen muß. Ebenso muß natürlich die Nitroverb., aus
ınden ist, konstituiert sein. II. *Zur Charakteristik des*
s und Mentholamins. Bei der Einw. von Benzoylchlorid
amin wurden zwei *Monobenzoylderivate*, $C_{17}H_{23}NO_2$, er-
eine stellt schöne Nadeln dar, Smp. 145 bis 146°, ll. in
N., schwer in P. Ä. In Benzollsg. zeigt es Linksdrehung:
18′. Das andere hat den Smp. 85 bis 86°, ist in P. Ä. leichter
in Benzollsg. Rechtsdrehung, $\alpha_D = + 116^{0} 26'$. Da im
die tertiäre Lage der NH_2-Gruppe in 1, 4 und 7 an-
d außerdem hier noch Stereoisomerie möglich ist, so wird
ch der Struktur der beiden Isomeren noch weiter unter-
rsuche, in dem Aminomenthol, $C_{10}H_{18}NH_2(OH)$, die Gruppe
logene zu ersetzen, führten nicht zum Ziel. *Lw.*

n August Tilden. Die Einwirkung von Nitrosylchlorid
— Schon früher hatte Vf. darauf hingewiesen, daß bei der
trosochlorids aus *stark aktivem Pinen* die Ausbeuten gering
nennitrosochlorid bimolekular ist, nimmt Vf. an, daß die
sbeuten auf den Inversionsprozeß der einen Hälfte des
kzuführen sind, und daß bei einem inaktiven Gemisch von
ıen die bimolekulare Verb. durch einfache Vereinigung der
oleküle sich bildet. Die Versuche haben diese Annahme
ie Ausbeute an Nitrosochlorid betrug bei amerikanischem
$[\alpha_D + 7^0$ (l = 200 mm)] 31 bis 32 Proz., bei l-Pinen
3′ (l = 200 mm)] 20 Proz., bei d-Pinen $[\alpha_D + 80^0 41'$
)] 5,5 Proz. und bei einem inaktiven Gemisch der beiden
Proz. Bei der Darst. des Nitrosochlorids wurde abweichend
er üblichen Methode nach folgender Vorschrift verfahren.
nit dem 2- bis 3fachen Volumen P. Ä. (Sdp. 90 bis 100°)
ıbgekühlt und dazu eine bei 0° gesättigte Lsg. von Nitrosyl-
chen Teilen P. Ä. und Chlf. (enthaltend etwa 8 Proz. NOCl)
Umrühren zugefügt. Nach Beendigung der Rk. wird das
dem $1^1/_2$ fachen Volumen A. versetzt und der kristallinische
nach einiger Zeit abgesaugt. — Bei einem Versuche, die
es Nitrosylchlorids nicht gesondert, sondern durch Einleiten
er Säure in konz. HCl vorzunehmen, die mit dem Pinen-
ı überschichtet war, wurde neben Pinennitrosochlorid die
l-Carvoximhydrochlorid, Smp. 127 bis 128°, beobachtet. —
ngaben über den Smp. des Nitrosochlorids sind unrichtig.
· mit A. gewaschenen Verb. liegt bei 109 bis 111°; nach
allisieren aus Chlf. schm. es bei 115°; dabei werden
ıur geringe Mengen auf einmal verarbeitet, da sonst leicht
sopinen, Smp. 129°, eintritt. Wird reines Pinennitroso-
ılf. gelöst und mit A. versetzt, so nimmt die Lsg. nach
ine orangerote Farbe an, red. Fehlingsche Lsg. und ent-
Hydroxylamin. Versuche, Nitrosopinen und Pinylamin in
ıere zu spalten, verliefen ergebnislos. Zur *Regeneration*
ıs dem Nitrosochlorid eignen sich am besten *Methyl- und*
n sowie *p-Dimethyltoluidin*. Mit Pyridin entsteht in alkoh.

Soc. J. 85, 759—764; Chem. News 89, 271.

Lsg. kein Pinen, sondern klebrige Prodd., in Chlorof
Aus den Mol.-Bestst. des *Pinennitrolbenzylamins*,
und *Nitrosocyanids* scheint deren Monomolekula
Die Nitrosogruppe nimmt die Isonitroso- oder Oxi

William August Tilden und Frederic
Limonennitrosocyanid [1]). — *α-Limonen-β-nitrosocy*
wird erhalten durch Digerieren von *Limonen-β-n*
pulvertem KCN in Ggw. von A. bei einer 60°
Temperatur, Smp. 90 bis 91°, [α] + 165°, l. in
und heißem P.Ä., wl. in kaltem P.Ä., l. in wäss
welchen es durch Säuren ausgeschieden wird. N
H_2SO_4 red. das Prod. Fehlingsche Lsg. *Benzoyl*
. C_7H_5O, Tafeln, Smp. 107° (aus A.). Beim Koch
spaltet das Nitrosocyanid NH_3 ab unter Bildung
Verb., Smp. 130°. Reines *d-Limonen-α-nitrosochl*
ein flüssiges *Nitrosocyanid* und *Carvoxim*, Smp.
Nitrosocyanid gibt eine *Benzoylverb.*, die mit der
chlorid gewonnenen identisch ist (Smp. 107°).

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E.
Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem
Nr. 149 791] [2]). — Läßt man alkoh.-wäss. oder
höheren Temperaturen längere Zeit auf Pinench
hydrat einwirken, so erhält man entgegen älteren A
chlorfreies *Camphen* in guter Ausbeute.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E.
Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem festem
Nr. 153 924] [3]). — Man erhält glatt chlorfreies
Basen auf Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid) in w
Alkalisalze höherer Fettsäuren (Seifen) einwirken

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E.
Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem
Nr. 154 107] [4]). — Pinenhalogenhydrat wird dur
sonders sekundären) Basen der aliphatischen Reih
Alkylenimiden in guter Ausbeute in vollkommen
übergeführt.

G. Wagner, St. Moycho und Fr. Zienko
des Camphens [5]). — Im Anschluß an frühere Versu
nahmen Vff. die Oxydation einer größeren Menge r
158 bis 159°, Smp. 49,5 bis 50°. Bei Anwendun
4%igen Lsg. von Permanganat (1 At. O auf 1
Kälte bleibt der größte Teil des Camphens unang
stehen viel neutrale und wenig saure Körper.
mit 3 Mol. O bei etwa 60° statt, so entstehen quali
jedoch tritt die Menge der neutralen Prodd. gege
zurück. Neben den bekannten Oxydationsprodd.: *C*
Camphenglycol, $C_{10}H_{18}O_2$, *Camphencamphersäure*,

---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 931—933. — [2]) Patentbl. 2
S. 1270. — [4]) Daselbst, S. 1646. — [5]) Ber. 37, 1032—

$C_{10}H_{16}O_3$, wurde eine *neutrale Verb.* $C_{10}H_{16}O_2$ isoliert, s 170° aus Ä. Die Natur dieser Verb. konnte noch nicht erden. Bei der Oxydation dieser Verb. mit Permanganat rden erhalten ein Keton, Semicarbazon, Smp. 184,5°, eine $_{14}O_3$, Smp. 197 bis 198°, ll. in Ä., und eine zweite, $C_{10}H_{16}O_4$, vl. in Ä. Demnach ist diese Verb. vom Camphenglycol, s 200°, ganz verschieden. Camphenylon besitzt wegen stellbarkeit einer Oxymethylenverb. keine CH_2-Gruppe in ft zur CO-Gruppe. Bei der Oxydation des Camphens blieb Menge eines *Kohlenwasserstoffs*, $C_{10}H_{16}$, Sdp.$_{757,5}$ 152,8 bis 7,5 bis 67,8°, unangegriffen, der identisch ist mit den von d Godlewski[1]) erhaltenen *Cyklen.* Versuche, mittels der hen Rk. mit Jodmethyl, Magnesium und Camphenylon eine e des Isoborneols auszuführen und damit die Wagnerschen[2]) Camphen, Camphenylon und Isoborneol zu bestätigen, führten meren *Alkohol*, $C_{10}H_{18}O$, Smp. 117,5 bis 118° aus Ligroin, 206° unter teilweiser Zers., sublimiert im Vakuum vor en; Urethan, Smp. 127,5 bis 128°. Beim Behandeln mit l Schwefelsäure entsteht Camphen und Isobornylacetat, l aus vorher gebildetem Camphen. *Stlm.*

Onslow Forster und Frances Mary Gore Mickleth-en in der Camphanreihe. XIII. *Einwirkung von Stickstoff-1-Nitrocamphen*[3]). — Beim Einleiten von NO_2 (aus $PbNO_3$) östes *1-Nitrocamphen* scheidet sich kristallinisch ein *Nitrosat*, ab, Smp. 217°, aus siedendem A., wl. in den organischen nl. in KOH und konz. HCl, das wahrscheinlich bimolekular Einw. von Piperidin, alkoh. NH_3 oder KOH bildet sich $_{10}H_{14}O_4N_2$, Prismen, Smp. 123° (aus A.), unl. in verd. 10%iger KOH-Lauge, indifferent gegen rauchende HNO_3 $\alpha]_D$ — 159,0° (in Chlf.-Lsg.). Bei weiterer Einw. von alkoh. sich ein *grünes Öl*, das mit Alkalihydroxyden braune Lsgg. h in freiem Zustande rasch zersetzt. Bei der Oxydation n Öles, das auch aus den Chlf.-Mutterlaugen der Nitrosat-rhältlich ist, mit Ferricyankalium in KOH-Lsg. resultiert $_{10}H_{14}O_5N_2$, Nadeln, Smp. 85 bis 86° (aus P.Ä.), l. in Soda arbe und in den organischen Solventien, zeigt Mutarotation, nach 11 Tagen + 11,9° (in Chlf.-Lsg.). Aus dem Verhalten iedene Reagenzien geht hervor, daß die Verb. keine Hydr-enthält. In konz. NH_3 löst sie sich unter Bildung eines erivats, $C_{10}H_{17}O_5N_3$, farblose Nadeln, die bei 140° gelb sich bei 155° zers. Cu-Salz, $(C_{10}H_{13}O_5N_2)_2Cu.C_{10}H_{14}O_5N_2$, iccator olivgrün werdende Nadeln; Ag-Salz, $C_{10}H_{13}O_5N_2Ag$, rschlag, l. in heißem W. Mit KOBr liefert die Verb. ein *Bromid*, $C_{10}H_{13}O_5N_2Br$, Nadeln, Smp. 157° (aus A.), (in Chlf.-Lsg.), wl. in heißem P.Ä., ziemlich l. in Bzl. und KOH regeneriert das Ausgangsprod. Mit Hydroxylamin wei Verbb.: 1. $C_{10}H_{14}O_4N_2$, orangefarbene Kristalle, Smp.

---

s. phys.-chem. Ges. 29, 121. — [2]) Daselbst 31, 680; vgl. auch . 2033 ff. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 325—335.

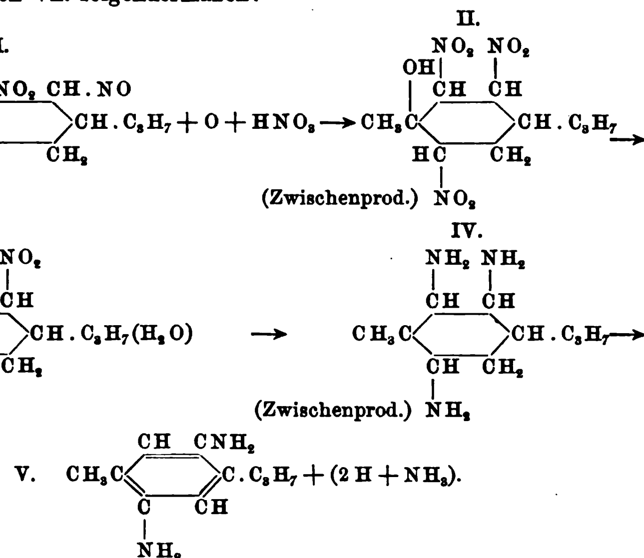
184°, ziemlich ll. in A., red. Fehlingsche Lsg. ni
moniakalisches $AgNO_3$, 2. $C_{10}H_{15}O_3N$, farblose Py
unl. in P.Ä., l. in Chlf. und CS_2. Wird die Ver
Na-Amalgam red., so wird Hydroxylamin abgespal
eine rote, in Säuren und Alkalien l. *Verb.* $C_{10}H_{15}$C
unl. in P.Ä. — Wird eine alkalische Lsg. des grü
oxydiert, so resultiert eine Verb. $C_{10}H_{11}O_5N_2Br_3$,
Smp. 78° (aus P.Ä.), $[\alpha]_D + 4,2°$ (in Chlf.-Lsg.).
von *Benzylidenaminocamphen* mit CH_3J entsteht *M*
jodhydrat, $C_{10}H_{15}.N:CH.C_6H_5.CH_3J$, gelbe Kristal
Essigester *Methylaminocamphenjodhydrat*, $C_{11}H_{20}N$
Alkalien *Methylaminocamphen*, $C_{11}H_{15}N$, in Freihei
202 bis 203°, D.[22] 0,9171, $[\alpha]_D + 28,7°$ (in alk
Nadeln, Smp. 214° unter Zers., ll. in A.

O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene u
(69. Abhandlung.) Über Phellandren. Mitbearbeite
— Mit *Phellandren* ist bisher ein in verschieden
vorkommender Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, bezeichne
bei Temperaturen unter 0° mit N_2O_3 sofort ein k
liefert. Bei der nachstehenden Arbeit sind in der
suchung gezogen Phellandrene aus 1. *australischem*
lyptus amygdalina), 2. *Elemiöl*, 3. *Bitterfenchelöl*,
Dabei hat sich folgendes ergeben: *Das d-Phellandr*
Bitterfenchelöls sind chemisch und physikalisch vollst
l-Phellandren des Eucalyptusöls ist der optische An
drens obengenannter Herkunft. Das d-Phellandren
ist wesentlich verschieden von dem im Elemiöl und
kommenden d-Phellandren. Das Phellandren des E
α-Phellandren, das des Wasserfenchelöls als *β-Ph*
werden. — I. *Über α-Phellandren.* Für l-α-Phellan
Sdp.$_{11}$ 61°, n_D 1,4732, D.[19] 0,8440, M. 45,22 (ber. fü
α-Phellandrennitrit (I) wurde nach dem früher [2])
dargestellt und durch wiederholte fraktionierte Kris
(5- bis 10 fache Menge) eventuell unter Zusatz v
von Schreiner [3]) aufgefundenen Modifikationen getr
des Nitrits (schwerer l.), Smp. 113 bis 114° (nach
121°), $[\alpha]_D + 142,6°$ (aus Eucalyptusöl in Chlf.-L
(aus Bitterfenchelöl in Chlf.-Lsg.); β-Nitrit, Smp. 1
(aus Eucalyptusöl in Chlf.-Lsg.), $[\alpha]_D + 45,8°$ (a
Chlf.-Lsg.). Die Annahme Semmlers [4]), daß die N
schiedene Verbb. sind, konnten Vff. widerlegen, da die
immer zu identischen Körpern führten. Es liegt d
kalische Isomerie vor. *Verhalten des Nitrits gegen*
2 g Nitrit (α- oder β-Modifikation) in 50 ccm
HNO_3 (1,38) 3 bis 4 Minuten gekocht, dann sofor
in Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein Öl a

---

[1]) Ann. Chem. 336, 9—46. — [2]) Daselbst 287, 37
— [3]) Pharmaceutical Arch. 4, 90—95 (1901). — [4]) Ber
S. 1521.

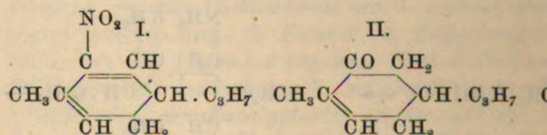
t A. kristallinisch erstarrt und nach dem Umkristallisieren smen vom Smp. 136 bis 137°, $[\alpha]_D + 195{,}2°$ bzw. — 188,13°, de. Diese schon früher erhaltene Verb. ist wahrscheinlich Tri-lrocymol (III), $C_{10}H_{15}N_3O_6$. Bei der Red. mit Zinn und HCl Bichlorhydrat eines *Diamins* (V), $C_{10}H_{12}(NH_2)_2 \cdot 2\,HCl$. Die altet an der Luft leicht NH_3 ab; die Acetylverb., $C_{14}H_{20}N_2O_2$, s Methylalkohol, durch Kochen des Chlorhydrats mit Essig-d dargestellt, ist identisch mit dem von Kehrmann und [1]) erhaltenen *Biacetyldiamidocymol.* Wird die wässerige orhydrats der Base mit $FeCl_3$ erwärmt, so geht bei nach-mpfdest. *Thymochinon*, $C_{10}H_{12}O_2$, Smp. 45°, über. Die Rkk. ch Vff. folgendermaßen:



ktion würde also die Nitroverb. in eine Triamidoverb. über-ne unter Abspaltung von H_2 und NH_3 p-Diamidocymol *alten des Nitrits gegen HCl*: 10 g Nitrit wurden mit 60 ccm uf 40° erwärmt. Aus dem sich abscheidenden Öle wurde onierte Dest. isoliert: 1. *Cymol*, Sdp. 175°, 2. *Dichlorthymo-* $_{10}Cl_2O_2$, Smp. 99°, 3. *Monochlorthymochinon*, $C_{10}H_{11}ClO_2$, Smp. bazon, $C_{11}H_{14}N_3O_2Cl$, Smp. 230°. Dichlorthymochinon wurde ttweise Red. zu Monochlorthymochinon und Thymochinon terisiert. *Einwirkung von H_2SO_4 auf das Nitrit.* Ein ab-misch von 150 g H_2SO_4 und 100 g W. wurde mit 20 g Nitrit geschüttelt. Dabei bildet sich ein braunrotes Öl, aus dem oz. *Cymol*, ein nicht näher untersuchtes *Keton*, $Sdp._{16}$ 110 bis $C_{10}H_{16}NOH$, Smp. 87 bis 88°) *Oxythymochinon*, $C_{10}H_{12}O_3$, us A.), Semicarbazon, $C_{11}H_{15}N_3O_3$, Smp. 214 bis 217° (aus nge Mengen *Thymochinon* isoliert wurden. *Überführung von*

23, 3563; JB. f. 1890, S. 1086.

α-Phellandren in aktives Carvotanaceton, $C_{10}H_1$ geht unter dem Einfluß derselben Reagenzien, w β-Nitroanethol verwandeln[1]), unter Abspaltung vo *phellandren* (I), $C_{10}H_{15}NO_2$, hellgelbes Öl, $Sdp._{11}$ 13 optisch-aktiv wie das zugehörige Phellandren. Bei mit Na und A. läßt sich diese Verb. bekanntlich in T Tetrahydrocarvylamin überführen[2]); dabei geht =CNO_2– in das Oxim HC=CNOH– über, das sich zum Keton $C_{10}H_{16}O$ aufspaltet, das seinerseits un stoffbindung zu Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$, red. wi mit Zink und Eisessig, so entsteht neben wenig Base dessen Oxim. Das aus dem Semicarbazon, Smp. 173° Keton zeigte: Sdp. 227 bis 229°, D. 0,9345, n_D^{19} wie das Ausgangsmaterial, und erwies sich ide *aceton* (II), Oxim, Smp. 75 bis 76° aus Methylalk aus l-α-Phellandren, $[\alpha]_D$ + 19,20° aus d-α-Ph Oxim, Smp. 92 bis 93°, racemisches Semicarbazo die H_2S-Verb. bildet Nadeln, Smp. 220°. Demn bildende *l-α-Phellandren* (im Eucalyptusöl) und Bitterfenchelöl und Elemiöl) Formel III anzunehm



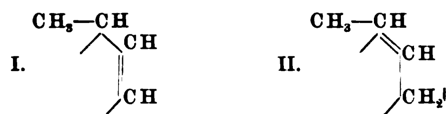
II. *Über β-Phellandren:* β-Phellandren scheint ei Gew. und einen etwas niedrigeren Sdp. zu besitzen. $Sdp._{11}$ 57°, D. 0,8520, n_D^{20} 1,4788, M. 45,25, $[\alpha]_D$ leichter l. in Aceton wie das des α-Phellandrens, w Modifikationen zerlegt: schwerer l. α-Nitrit, Smp (in Chlf.-Lsg.), leichter l. β-Nitrit, Smp. 97 bis 9 Gewinnung des *Nitro-β-phellandrens* eignet sich des Nitrits mit Na-Alkoholat auf 30 bis 40°; gelb lauge angerührt, leichter eine feste Na-Verb. a α-phellandren. Bei der Red. mit Zn und Eisessig e viel Base wenig Sauerstoff enthaltende Prodd., Smp. 200 bis 202° (aus Methylalkohol), liefern, au anhydrid eine Fl. vom $Sdp._{13}$ 111 bis 112° regene weder an Carvon noch an Menthon erinnernde Oxim, $Sdp._{13}$ 111 bis 112°, Smp. etwa 42 bis 44°, Ausgangsprod. Demnach scheint ein Keton vorzu suchung wird fortgesetzt.

J. Kondakow und V. Skworzow. Weiteres — Die *Haloidanhydride des Thujylalkohols* beste nachwies, aus Gemischen sekundärer und tertiär

---

[1]) Ann. Chem. **313**, 349; **332**, 319. — [2]) Daselbst S. 2083. — [3]) J. pr. Chem. [2] **69**, 176—186; vgl. JB.

ıt Halogenwasserstoff abspalten unter Bildung zweier isomerer ɔrstoffe. Durch Zers. des Thujylxanthogenats wurden ebenomere *Thujene* erhalten, von denen das niedriger siedende *bicyklisches Thujen* ist und identisch zu sein scheint mit ɔbigen Isomeren. Ein Vergleich dieser Kohlenwasserstoffe, ɔch *Sabinen* hinzugezogen wurde, bei ihrem Verhalten gegen serstoff ergab, daß das Thujen aus dem Xanthogenat, das l das Thujen des Vfs. *Transterpinderivate* geben; das erstere h geringe Beimengungen flüssiger Dihaloidverbb., während aus den Thujylhaloidanhydriden bedeutende Mengen dieser rbb. gibt, die beim Behandeln mit wässerigem A. sich nicht Das flüssige *Dibromid* sd. bei 134 bis 135° (11 mm) und t 2 Moll. HBr ab unter Bildung eines *Kohlenwasserstoffes*, s 185°, D_4^{18} 0,8449, n_D 1,48074, Molekularrefraktion 45,78, 3′, der sich mit Säuren kirschrot färbt. Diese flüssigen Dihalogenwasserstoffverbb. entstehen wahrscheinlich aus den en Fraktionen des *Thujens*, d. h. des *Isothujens* (*Tanaceten*, während die festen Verbb. echte *bicyklische Thujenderivate* lüssigen Dihalogenverbb., die zur Kontrolle mit denjenigen n verglichen wurden, liefern bei der Halogenwasserstoffvieder *Isothujen*, vielleicht mit einer Beimengung von *m-Cymol*. ıeinlich ist das Thujen, Tanaceten und Isothujen aus den ıt ganz identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus den Haloid- da die Siedetemperaturen und andere Eigenschaften Diffeveisen. Die Bildung flüssiger Dihaloidverbb. des Thujens nthogenat erklärt sich am einfachsten aus der Annahme, daß em Kohlenwasserstoff eine geringe Menge Isothujen enthalten cht wird auch das bicyklische Thujen bei der Behandlung ıwasserstoff zum Teil isomerisiert. Wahrscheinlich besteht aus dem Xanthogenat aus zwei Strukturisomeren, von denen ichteren, niedriger siedenden die Konstitution I., dem höher ie Konstitution II. zukommt:



timmung mit dieser Annahme wurde bei der Oxydation des $KMnO_4$ aus den niederen Fraktionen *Homotanacetondicarbon-* 146 bis 147°, isoliert, aus den höheren Fraktionen *α-Tan-onsäure*, Smp. 141°, und *β-Tanacetondicarbonsäure*, Smp. 7°. Zum Schluß besprechen Vff. die von Tschugaeff und n Kondakows Thujenformel geübte Kritik. *Stlm.*

ıdakow. Zur Geschichte der bicyklischen Thujene [1]). — ı der Hand der Literatur nachzuweisen, daß er früher wie ıeff auf die Entstehung zweier *strukturverschiedener Thujene* ujylxanthogenat hingewiesen hat. *Stlm.*

---

[1]) . Chem. [2] 69, 560—565.

P. Genvresse. Einwirkung von Formaldeh terpene [1]). — Durch Erhitzen von *Sesquiterpenen* m 180° entstehen analog wie bei Terpenen Verbb. de $C_{16}H_{26}O$ von alkoh. Charakter. Das entsprechende *phyllens* stellt eine Fl. dar, Sdp.$_{15}$ 177 bis 178°, D α_D — 7°40′ (in Chlf.), Acetat, $C_{16}H_{25} . C_2H_3O_2$, Sdp. n_D 1,490, α_D + 20°33′ (in Chlf.). Die *Cloven-Forma* Sdp.$_{12}$ 170°, D.° 1,001, n_D 1,6105, α_D — 7°12′ (in *Formaldehydverb.*, Fl., Sdp.$_{15}$ 180°, D.° 0,993, n_D 1 (in Chlf.). Aus dem Brechungsexponenten berechn refraktionen, die bei den ersten beiden Derivaten letzten auf zwei Doppelbindungen schließen lassen.

Ätherische Öle. Kautschu

Eug. Charabot und Alex Hebert. Bildun dungen in den chlorophyllhaltigen Organen [2]). — U scheiden, ob die Terpenverbb. in den chlorophyllh Pflanze sich bilden, oder ob sie erst später in a Pflanze aus den in den grünen Teilen sich bildend haben Vff. folgende Versuche ausgeführt. Es wurde minzpflanzen, 1. deren Blüten im Augenblick des waren, 2. deren Blüten erst vor der Dest. entfernt kamen 3. die Blüten gesondert zur Dest. Die e folgende Eigenschaften:

	1	
α_D	— 10,40°	—
Ester (Menthylacetat)	19,6 Proz.	18,1
Gebundenes Menthol	15,4 „	14,3
Freies Menthol	28,0 „	31,7
Menthon	— „	—

Es ergab sich ferner, daß eine systematische Ent eine Zunahme des Stengelwachstums und des äther und relativ, zur Folge hat. Mithin bilden sich die chlorophyllhaltigen Organen, und aus diesen tret Blüten. Eine wichtige Rolle für die Bildung der auch der Einfluß des Lichtes. Es wurde festgestell im Dunkeln gezogen waren, absolut und relativ we enthielten als normal gezogene Pflanzen.

Eug. Charabot und G. Lalou. Bildung ätherischen Öles in einer einjährigen Pflanze [3]). — V und Verteilung des ätherischen Öles der *Basilikun* Blüte, 2. bei Beginn der Blüte, 3. in voller Blüte, 4. prüft und sind zu folgenden Ergebnissen gekomme

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1228—1229. — [2]) Daselbst, S chim. [3] **31**, 402—409. — [3]) Compt. rend. **139**, 928—92

ler Hauptsache das Öl in den grünen Organen vor der Blüte-
eginn der Blüte nimmt der Ölgehalt der grünen Organe ab,
ch der der Blütenstände anreichert. Bei der Befruchtung
Ölgehalt der Blätter wieder zu. Gleichzeitig nimmt der Öl-
Blütenstände so beträchtlich ab, daß der Prozentgehalt an Öl
d Stengel etwa der gleiche wie in den Blütenständen ist.
Befruchtung scheint das Öl aber wieder in die Blätter und
rückzukehren. In bezug auf die Verteilung des ätherischen
Pflanze ergab sich, daß die Wurzel kein Öl, der Stengel nur
ngen enthält und Blatt und Blütenstand die ölreichsten Or-
Stlm.

-Bertrand fils. Über ätherische Öle[1]). — 1. *Über die
er organischen Verbindungen in dem Mandarinenbaum während
denen Stadien der Entwickelung*[2]). — 2. *Biochemische Ver-
bei der Pfefferminze durch Parasiten.* Bei der früher von
) untersuchten Veränderung des Blütenstandes der Pfeffer-
Insektenstiche findet eine Vermehrung des Pflanzengewichtes
ausbeute statt. Die Qualität wird dagegen geringer. Mit
winden der Blüte findet eine Abnahme des Menthongehaltes
ererseits geht mit der stärkeren Entwickelung der grünen
e größere Esterbildung parallel. — 3. *Eine Untersuchung
hen Basilikumöles*, $D.^{15}$ 0,895, α_D — 11° 28′, Verseifungs-
Acetylzahl 138,1, ergab die Ggw. von *Cineol*, *Linalool* und
Stlm.

mmel u. Co. Ätherische Öle[4]). — *Apopinöl* enthält nach
ntersuchungen von Kasmazu[5]) *Formaldehyd*, *Pinen*, sowie
mit Linalool identischen *Alkohol*, $C_{10}H_{18}O$, *Apopinol*, der bei
ion Citral liefert. Die Ggw. von Formaldehyd im Apopinöl
leichte Unterscheidung von dem sonst sehr ähnlichen Campher-
öl, aus Blättern von den Bermudas (Ausbeute 1,33 Proz.),
et sich von dem Destillat westindischer Herkunft durch ein
z. Gew., $D.^{15}$ 1,0301, und leichte Löslichkeit in 80%igem
ngaöl, aus frischen und getrockneten Blüten von kultivierten
umen aus Bankok hatte $D.^{15}$ 0,9200; α_D — 51° 40′; Säure-
Esterzahl 34,17; l. in 0,5 Tln. 96%igem A.; unl. in 10 Tln.
A. — Die quantitative Bestimmung des Zimtaldehyds nach
sschen[6]) Methode liefert bei Zimtaldehyd und Cassiaöl die
erte wie nach der Bisulfitmethode; bei Ceylonzimtöl ergibt
ifferenz bis zu 8 Proz. Vorteilhaft ist die Bestimmung des
altes einer Zimtrinde nach der Hanûsschen Methode. —
öl, aus indischer Cassiepomade (von Acacia Farnesiana)
mit Wasserdampf erhalten, hat nach Entfernung der Fett-
Salicylsäure und Rektifikation mit Wasserdampf $D.^{15}$ 1,0475;

---

häftsbericht [1] 8; Ref. Chem. Centr. 75, I, 165—166. — [2]) Vgl.
Bull. soc. chim. [3] 31, 195—206; dieser JB., S. 1768. — [3]) Bull.
3] 19, 117; JB. f. 1898, S. 2108. — [4]) Geschäftsber. April 1904,
eipzig; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1263—1265; vgl. auch JB. f. 1903,
— [5]) Vgl. Geschäftsber. Oktober 1903; JB. f. 1903, S. 1523. —
Unters. Nahrungs- und Genußm. 6, 817; JB. f. 1903, S. 1423.

n_D^{20} 1,51331; Verseifungszahl 176; $\alpha_D \pm 0$; und enth*p-Kresol*, *Benzaldehyd*, *Benzylalkohol*, ein menthon *Keton*, *Anisaldehyd* und *Cuminaldehyd* (?). — Zur P *nellöl* auf Verfälschung mit russischem Petroleum wi auf seine Löslichkeit in 80%igem A. untersucht un fung nach Zusatz von 5 Proz. russischen Petroleums wi Fällen darf keine Abscheidung von Öl eintreten. — nach Untersuchungen von Soltmann ein vorzügli Keuchhusten ist, enthält außer dem bereits darin nac und Cypressencampher *Furfurol*, *d-Camphen*, *d-Sylve* menthon- und thujonähnlich riechendes *Keton* (Semic bis 178°), *Sabinol* (?), einen rosenartig riechenden *Alkoh* Smp. 35°; frei und als Acetat. — Bei der Hydratation *terpenen* (von Eucalyptus Globulus) wurde *Terpineol* un kein Fenchylalkohol erhalten. Der im Vorlauf dessel Amylalkohol ist *Isoamylalkohol*. Aus dem Nachlauf ei Globulus stammenden Öles wurde ein neuer *Sesquiterp* geruchlose Nadeln, Smp. 88,5° (aus 70%igem A.), — 35° 29′ (in Chlf.) isoliert, der beim Behandeln mit Mitteln (90%ige Ameisensäure) ein Gemisch zweie *terpene*, $C_{15}H_{24}$, liefert. 1. Sdp.$_{748}$ 247 bis 248°, S D.^{15} 0,8956, n_D^{20} 1,49287, α_D — 55° 48′; 2. Sdp.$_{75}$ D.^{15} 0,9236, n_D^{20} 1,50602, α_D + 58° 40′. — Im *Edeltan* *Laurinaldehyd* (etwa 0,3 Proz.), Semicarbazon, Smp und *Decylaldehyd* (?) aufgefunden. — Die niedriger denden Bestandteile des *Réuniongeraniumöls* bestehe *Menthon* und *Linalool*; außerdem wurde ein *Amylalk* wenig *Phellandren* nachgewiesen. — *Gingergras* α_D + 22° 40′, enthält etwas *Phellandren*, Nitrit, Sm *Geraniol* und einen bisher unbekannten *Alkohol*, C_{10} 93°, D.^{15} 0, 9503, α_D + 8° 40′, n_D^{20} 1,49735, desse bis 91°, D.^{15} 0,9725, α_D — 4° 30′, n_D^{20} 1,47615, nach K Bei der Verseifung des Gingergrasöles wurde eine *S* 107°, erhalten; Ag-Salz (38,9 Proz. Ag enthalten *Campheröl* enthält in der Fraktion Sdp. 210 bis 22 *Lavendelöl* wurde nachträglich noch *Buttersäure* nachg scheinlich an *Isoamylalkohol* gebunden ist. — Das *Myristica* Dunal. (Ausbeute 5,37 Proz.) hat D.^{15} 0,85 Säurezahl 1,36, Esterzahl 3,4 und besteht hauptsächli (Nitrit, Smp. 114 bis 115°). — Die Untersuchung D.^{15} 0,9769, α_D — 55° 45′, Säurezahl 2,2, Verseifu zum Nachweis von *Benzaldehyd*, *Eugenol*, *Zimtaldeh* eines *Ketons*, Semicarbazon, Smp. 134 bis 135°, und näher charakterisierter *Basen*. Cadinen konnte ni werden. Das aus Patschoulicampher gewonnene *Pats* 255 bis 256°, D.^{15} 0,9334, α_D — 36° 52′. — *Pime* *l-Phellandren*, *Caryophyllen*, *Eugenol*, *Eugenolmethyl* Mengen *Terpenalkohole* (?). — *Yomugiöl*, wahrsche Artemisiaart und nicht von einer Chrysanthemuma

α_D — 18° 15′, Säurezahl 1,32, Esterzahl 16,19. *Kuromojiöl*, D.[15] 0,8947; α_D — 14,29°, Esterzahl 29,87 und enthält *Cineol* heinlich *Linalool*. — *May-oil*, von Calyptranthes paniculata (Myrtaceae), aus Portorico stammend, hat D.[15] 0,9509, α_D thält 62,5 Proz. Citral. — Öl von *Mentha citrata* Ehrh. (Berga- von Florida, D.[15] 0,8826, α_D — 5° 35′, Esterzahl 31,28 oz. Linalylacetat). — Das ebenfalls von Florida stammende Öl *spicata* (Post.) Briq. (Mesophaerum spicatum, Labiatae), α_D — 27° 25′, Säurezahl 2,17, Esterzahl 4,35, enthält d *Pulegon*. — Öl von *Ambrosia artemissifolia*, grün gefärbt, α_D — 1°, Esterzahl 7,94. — Öl von *Eupatorium capilli-* 0,926, α_D + 18° 38′, Esterzahl 7,11. — *Essence de Bruyère* , grün gefärbt infolge eines Cu-Gehaltes, D.[15] 0,8587, ′. — Öl von *Erythroxylon monogynum* Boxb., Destillat des orige, angenehm riechende Kristallmasse. Es enthält einen $H_{32}O$, Nadeln (aus P.Ä.), Smp. 117 bis 118°; Acetat, Smp.

Stlm.

mel u. Co. Ätherische Öle [1]). — Das aus dem ätherischen *Basilikumart* von P. van Romburgh isolierte olefinische *nen* ist nach Untersuchungen C. J. Enklaars [2]) nicht iden- rcen. Es wird von Na und A. zu *Dihydroocimen* red., das ein es Bromadditionsprod. liefert. — Ein in 90%igem A. sehr *öl* hatte D.[15] 0,8916, α_D + 16° 27′, Säurezahl 1,88, Ester- Acetylzahl 48,48, während ein einwandfreies, frisches, weniger hes Destillat D.[15] 0,8680, α_D + 26° 31′, Esterzahl 5,31, 0,25 zeigte. Im Cypressenöl [3]) wurde noch *Cadinen* nach- Der darin aufgefundene vermeintliche *Terpenalkohol* bildet rethan, Smp. 142 bis 144°. Der *Cypressencampher*, Smp. 86 290 bis 292°, ein Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$, wird durch mit starker Ameisensäure in einen rechtsdrehenden Kohlen- $C_{15}H_{24}$, übergeführt, Sdp. 264°, $D._{15}$ 0,9367, α_D + 94° 3′, ; Nitrosochlorid, Smp. etwa 100 bis 102°. Cederncampher optisch-aktive Modifikation des Cypressencamphers, gibt bei handlung einen linksdrehenden *Kohlenwasserstoff*, $C_{15}H_{24}$, bis 264°, D.[15] 0,9366, α_D — 86° 31′, n_D^{20} 1,49817. — nd *Anethol* unterliegen bei Einw. von Luft und Licht der und Polymerisation; ein zwei Jahre altes, Luft und Licht Anethol erstarrte noch nicht bei — 20°; es hatte sich zum polymerisiert und enthielt Anisaldehyd und Spuren von — Der aus dem *Gingergrasöl* isolierte neue A., $C_{10}H_{16}O$, hat Zustande $Sdp._{4-5}$ 94,5 bis 96°, $Sdp._{755}$ 228 bis 229°, D.[15] + 12° 5′, n_D^{20} 1,49761; die Beckmannsche Mischung oxy- einem cuminartig riechenden *Aldehyd*, $C_{10}H_{14}O$, Sdp. 235°, n, Smp. 198 bis 198,5°, und zu einer *Säure*, Smp. 132°. Bei n HJ und rotem Phosphor oder konzentrierter Ameisensäure

häftsber. Oktober 1904; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1469—1471. lijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Reprinted . of the Meeting of Saturday March 1904. — [3]) Geschäftsber. gl. das vorangehende Referat.

entsteht ein *Kohlenwasserstoff*, Sdp. 171 bis 179°,
mit *Cymol* identisch ist und bei der Oxydation mit
säure und *p-Oxyisopropylbenzoësäure* liefert. Im
weiter nachgewiesen die Ggw. von *d-Limonen*,
optisch-inaktiven *Aldehyd*, $C_{10}H_{16}O$ (etwa 0,2 Proz
78°, $Sdp._{754}$ 221 bis 224°, $D.^{15}$ 0,9351, n_D^{20} 1,47
Smp. 169 bis 170°; Semioxamazon, Smp. 244 bis 24
Smp. 63°; Oxim, Smp. 115 bis 116°; Naphtocinchon
Der Aldehyd wird durch Zn-Staub und Eisessig zu
trierte Ameisensäure sehr beständigen *Alkohol*, C_1
91°, $Sdp._{755}$ 236 bis 238°, $D.^{15}$ 0,9419, n_D^{20} 1,486
Smp. 100 bis 101°, red. An der Luft oxydiert s
der bereits aus den Verseifungslaugen des Öles isolier
Smp. 106 bis 107°; $Sdp._4$ 133 bis 135°; Dibromid,
— Ein in Kamerun aus einer Andropogonart dest
Lemongrasöl, $D.^{15}$ 0,8929, α_D — 0° 8'; Citralgehalt
indische Limettöle. 1. Handgepreßtes Öl, goldgelb, in
blau fluorescierend, $D.^{15}$ 0,9008, α_D + 36° 17', Sä
zahl 29,55, Abdampfrückstand 17,8 Proz. 2. Desti
$D.^{15}$ 0,8656', α_D + 46° 36'. Säurezahl 1,8, Esterza
Prüfung des *Bittermandelöls* auf chlorhaltige Ver
wesende HCN Täuschung hervorgerufen werden; d
vorgerufene Trübung verschwindet jedoch beim
säuerten Fl. bis fast zum Sieden. — An einem *Li*
Provenienz, $D.^{15}$ 0,8793, Säurezahl 1,02, Esterzahl
drehung, α_D + 7° 31', beobachtet. — *Muskatn*
guten Nüssen hat höheres spez. Gewicht, $D.^{15}$
Drehung, α_D + 7° 52', und ist leichter l. als die g
ware. — *Nelkenöl* aus Amboinanelken hat $D.^{15}$ 1,0
Phenolgehalt 78 bis 79 Proz., zeichnet sich d
aus, ist aber trübe l. in 3 bis 4 Volumtln. 70
panaxöl, $D.^{15}$ 0,895, α_D — 12° 35', Verseifungs
ein *Sesquiterpen*, das aus dem Chlorhydrat, Smp. 80°,
inaktiv ist und $Sdp._3$ 114 bis 115°, $D.^{15}$ 0,8708, *n*
wie geringe Mengen mittels Phtalsäureanhydrid i
— Für *bulgarisches Rosenöl* haben sich folgende
$D._{15}^{30}$ 0,849 bis 0,862, selten 0,863, α_D — 1° 30' b
1,464, Erstarrungspunkt + 19° bis + 23,5°, Säurez
zahl 8 bis 16, Gesamtalkoholgehalt 66 bis 74 Pro
Gehalt an Citronellol 26 bis 37 Proz., meist 30
englisches *Rosmarinöl* hatte $D.^{15}$ 0,9042, α_D — 2
10 Proz. — 6° 10', Esterzahl 9,7, l. in 5 Vol.
geringer Trübung. Das in Spanien aus Rosmari
lierte, als *Rosmarin courant* bezeichnete Öl besitzt
stärkere Drehung und höheren Estergehalt als nor
fenchelöl enthält einen *Aldehyd*, $C_{10}H_{16}O$, *Phel*
$D.^{15}$ 0,9445, α_D — 36° 30', n_D^{20} 1,4911, im Geruc
erinnernd; Semicarbazon, Smp. 202 bis 204°, Oxi
Phenylhydrazon, Smp. 122 bis 123°; oxydiert sich

$H_{16}O_2$, Smp. 144 bis 145°; mit $KMnO_4$ zu einer *Säure*, np. 70 bis 72° und geringen Mengen einer Säure, Smp. 115 W. wenig l. Erstere liefert bei der Dest. ihres Ca-Salzes mit ein menthon- und thujonähnlich riechendes *Keton*, $C_9H_{14}O$, s 193°; Semicarbazon, Smp. 187°. Außerdem wurde im elöl ein neuer *Alkohol*, $C_{10}H_{20}O$, *Androl*, nachgewiesen, Sdp. °, $D.^{15}$ 0,858, α_D — 7° 10′, n_D^{20} — 1,44991, Phenylurethan, 43°, sowie ein rosenartig riechender *Alkohol*, Sdp. etwa ylurethan, Smp. 87 bis 90°. — Das von S. B. Schryver Verfahren zur quantitativen Phenolbestimmung mittels vährt sich zur quantitativen Bestimmung von Alkoholen *il of Nikkei* von Cinnamomum Loureirii Nees (Ausbeute hellgelb, $D.^{15}$ 0,9005, α_D — 8° 45′, Säurezahl 3,01, Ester- enthält 27 Proz. *Aldehyde (Citral)*, *Cineol* und 40 Proz. Öl von *Tanacetum boreale* Fisch. (Ausbeute 0,12 Proz.), ^{15} 0,9218, α_D + 48° 25′. — *Öl von Monarda didyma L.* ,04 Proz.), goldgelb, $D.^{15}$ 0,8786, α_D — 24° 36′. *Stlm.*

ch Haensel. Ätherische Öle[1]). — *Feldthymianöl* stellt ine goldgelbe Fl. dar, $D.^{15}$ 0,9127, α_D — 11°. Verseifungs- t 90%igem A. in jedem Verhältnis mischbar. Bei der n Dest. gingen von diesem echten Öl 22,4 Proz. unterhalb Proz. oberhalb 240° über, bei einem französischen Handels- Proz. bzw. 7,5 Proz. — Im *Lorbeerblätteröl* ist vermutlich auch Phellandren in geringer Menge enthalten. — Das *raguaytee* (Blätter von Ilex paraguayensis) durch Dest. dar- *öl* (Ausbeute 0,975 Proz.) ist dunkelgelb, Smp. 26,5°, von $D.^{30}$ 0,8875, α_D^{20} + 3,73°, Säurezahl 61, Verseifungszahl 91, gem A., wenig l. in 80%igem A., besitzt Geruch und Ge- Paraguaytees. — Das bei Verarbeitung frischer italienischer eeren in geringer Menge gewonnene fette Öl ist dunkelgrün, em Geschmack nach den Beeren, $D.^{15}$ 0,9257, Säurezahl 9, ahl 157,5. — Im *Wermutöl* wurde das Vorhandensein von und *Cadinen* bestätigt, außerdem *Pinen* nachgewiesen, früher von Brühl vermutet war. *Stlm.*

ich Haensel. Ätherische Öle[2]). — *Klettenwurzelöl* (Aus- Proz.) ist ein bräunlichgelbes, sauer reagierendes Öl, $D.^{25}$ + 1,24°, Säurezahl 135,5, Verseifungszahl 236,6, ziemlich gem A. Die in dem Öl früher nachgewiesene Säure wurde *säure* charakterisiert. — *Salbeiöl* aus breitblättrigem Salbei ,879 Proz.); goldgelbes, nach Campher riechendes Öl, $D.^{15}$ — 10,06°, Verseifungszahl 13,5, Acetylzahl 43,5, nicht in 15 Tln. 80%igem A. — *Salbeiöl* aus schmalblättrigem nliches Öl von Salbeigeruch, D^{15} 0,9250, α_D + 13,36°, Ver- 10,75, Acetylzahl 48, klar l. in 95 Tln. 80%igem A. — *rautöl*, aus dem Kraut ohne Blüten von Conium maculatum ,0765 bis 0,0783 Proz.), schwarzbraunes, sauer reagierendes,

über das 1. Vierteljahr 1904. Pirna i. S. und Aussig i. Böhmen; Centr. 75, I, 1517—1518. — [2]) Ber. über das 2. Vierteljahr 1904. nd Aussig i. Böhmen; Ref. Chem. Centr. 75, II, 598.

widerlich riechendes und schmeckendes Öl, das be
Stearopten abscheidet, D.[15] 0,9502, Säurezahl e
zahl etwa 70. Das mittels Wasserdampf rektifiz
bräunlich und reagiert sauer, D.[20] 0,9310, α_D^{20} —
Verseifungszahl 36, ll. in 90%igem A.; im Destill
Palmitinsäure nachgewiesen. *Schierlingssamenöl* (
schwarzbraunes, neutral reagierendes Öl von wi
Geschmack, D.[15] 0,8949, Verseifungszahl 34.
(51 Proz.) ist grünlichgelb, ll. in 90%igem A.,
D.[15] 0,8313, α_D — 2,16°.

Heinrich Haensel. Ätherische Öle[1]). -
betulae fol.) stellt ein olivgrünes, bei gewöhnlich
erst bei 35° vollkommen flüssiges Öl dar; D.[35] 0,
zahl 99, Verseifungszahl 146,7. — Die Preßrück
geben bei der Dest. eine geringe Menge eines grün
äth. *Himbeeröles*, das intensiv nach vergorenen H
0,8833, α_D + 2,8°, Verseifungszahl 193, Acetylz
80%igem A. — Die lufttrockenen Blätter der Klett
eines braunen, bei 30° flüssigen *Klettenblätteröl*
das im Geruch und Geschmack dem Wurzelöl
Säurezahl 76, Verseifungszahl 91,5. Das bei 61° s
scheint Palmitinsäure zu sein, die auch im Wur
(vgl. vorstehendes Referat). Bei der Rektifikatio
35 Proz. eines braunen, schwach sauer reagier
96%igem A., D.[20] 0,9407, Säurezahl 18, Verseifun
(in 20%iger alkoh. Lsg. im 25 mm-Rohr).

H. v. Soden. Über ätherische Öle, wel
frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln
(ätherische Blütenextraktöle[2]). — „*Blütenextrakte*“
bereitet, daß frische Blüten (Rosen, Jasmin, Ora
tigen Lösungsmitteln (z. B. Petroläther) übergos
denselben einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur
Nach Ablassen des mit Riechstoff beladenen P. Ä.
noch einige Male mit neuem P. Ä. wiederholt und
dest., wobei das wohlriechende Extrakt zurückble
trakten, die noch Pflanzenwachse, Harze, Farb
werden durch Entfernen der in A. unl. Bestan
Extrakte“ dargestellt. Durch Dest. derselben
Blütenextraktöle“, von denen eine Anzahl vom V
Die verarbeiteten Blüten wurden in *Grasse* kult
blütenextraktöl, aus 1000 kg Blüten 32 g Öl, bi
gefärbtes, in einer Kältemischung nicht erstarr
$[\alpha]_D$ + 104° 15′, Säurezahl 10, Esterzahl 37, l.
mit Kali intensiv rot. In konz. Zustande besitz
siven, aber wenig veilchenartigen Geruch, erst in
(1:5000 bis 10000) tritt der wirkliche Veilchenduf
bunden mit einem krautigen, welcher seinen Sitz i

[1]) Ber. über das 3. Vierteljahr 1904. Pirna i. S.
Ref. Chem. Centr. 75, II, 1737. — [2]) J. pr. Chem. [2]

hat. *Äth. Orangenblütenextraktöl* [1]), aus 1000 kg Blüten 600 g tte D.[15] 0,9245, $[\alpha]_D$ — 2° 30′, Säurezahl 4, Esterzahl 102 Proz. Linalylacetat), Anthranilsäuremethylester 6,90 Proz. *blütenöl*, in einer Ausbeute von 0,003 Proz. erhalten, ist ein ht fluorescierendes Öl von intensivem Resedageruch, in der rrend. D.[15] 0,961, $[\alpha]_D$ +31° 20′, Säurezahl 16, Esterzahl *Rosenblütenextraktöl*. *Französisches* Rosenblütenextraktöl 0,052 Proz.) besitzt eine rötlichgelbe Farbe, erstarrt bei 5 hat D.[15] 0,967, $[\alpha]_D$ — 1,55°, Säurezahl 5,5, Esterzahl 4,6 z. Geranylacetat, Acetylzahl 295. Das Öl besteht zu etwa ıs aliphatischen Terpenalkoholen und 60 Proz. Phenyläthyl- *Deutsches* Rosenblütenextraktöl (Domäne Schladebach bei wurde in einer Ausbeute von 0,107 Proz. erhalten und hat $[\alpha]_D$ + 0° 9′, Säurezahl 3, Esterzahl 4 (= 1,4 Proz. Geranyl- tylzahl 313,5. Gehalt an Phenyläthylalkohol 75 Proz., Ge- phatischen Terpenalkoholen 15 Proz. *Äth. Jasminblüten-* n einer Ausbeute von 0,077 Proz. erhalten, ist von rötlich- be, hat D[15] 0,9955, $[\alpha]_D$ — 1°, Säurezahl 2,5, Esterzahl 190 . Benzylacetat), und enthält relativ reichliche Mengen Indol, im Gegensatz zu Hesse [2]) schließt, daß Indol ein normaler der lebenden Jasminblüte ist. *Äth. Cassieblütenextraktöl* neriana Willd.), aus 1000 kg Blüten 840 g Öl, ist bei 18 bis erstarrt; es fluoresciert nicht in alkoh. Lsg., D.[27] 1,040, 10′, Säurezahl 42,5, Esterzahl 114. *Stlm.*

die Wertbestimmung ätherischer Öle [3]). — In dieser Mit- die bekannte Bestimmung des Zimtaldehyds im *Zimtöl* (Ol.) so verändert, daß man den Aldehyd zwar an $NaHSO_3$ nicht die Menge der nicht aldehydischen Ölbestandteile in nderen Meßgefäße ermittelt, sondern vielmehr dieselben mit und den Verdunstungsrückstand des äth. Auszuges wägt. himmel u. Co. für *Minzenöl* (Ol. Menthae) vorgeschlagene t Vf. dahin vereinfacht, daß er nur die Menge des Gesamt- ststellt. Das Öl wird in bekannter Weise mit Essigsäure- nd Natriumacetat behandelt, das gebildete Menthylacetat d unter Zugrundelegung der Schimmelschen Formel die ge berechnet. *Tr.*

ice Dnyk. Die Prüfung mit Schwefelsäure, angewendet veis von ätherischen Ölen [4]). — Nach Vf. läßt sich die sche Probe zur Charakterisierung von Pflanzenölen auch zur von ätherischen Ölen benutzen. Zu diesem Zwecke wird aturerhöhung bestimmt, die beim Mischen von 4 ccm Paraf- lum, 1 ccm äth. Öl und 2 ccm H_2SO_4 eintritt. Die Versuchs- en an einer großen Zahl äth. Öle und daraus isolierter Verbb.). *Stlm.*

J. pr. Chem. [2] 66, 512; Geschäftsber. von Schimmel u. Co., 3, S. 52; JB. f. 1903, S. 1523. — [2]) Ber. 32, 565, 765, 2611; 33, 91, 2916, 2922, 2925. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 3. — [4]) Revue de Chimie analytique; Les Corps gras industriels Ref. Chem. Centr. 75, II, 1348—1349. — [5]) Die Methode ist prak- nmen wertlos. Der Ref.

Vittorio Pavesi. Die Bestandteile des
Amorpha Fruticosa [1]). — Die zu den Galegeen, ei
Leguminosen, gehörige Pflanze *Amorpha Fruticos*
Blättern und Früchten verschiedene äth. Öle. Bei
Früchte 1,5 bis 3,5 Prom., die Blätter 0,5 bis 0,
heller Farbe mit folgenden Eigenschaften: Frisc
$n_D^{17,5}$ 1,500 83, $n_D^{18,5}$ 1,509 28. Altes Öl aus Blä
$n_D^{18,5}$ 1,508 92. Öl aus unreifen Früchten D.[15] 0
(schwach linksdrehend). Öl aus reifen Früchten D.[15]
(schwach linksdrehend). Die Fraktion Sdp.$_{750}$ 150
80 bis 120° enthält ein nicht näher charakterisierte
$n_D^{15,5}$ 1,4811. Der bei 250 bis 270° sd. Anteil
Chlorhydrat, Smp. 117°, und einem *Sesquiterpen*, D.
das in seinen Eigenschaften dem *Cloven* oder de
deckten Begleiter des Cadinens nahe kommt, vie
Sesquiterpen, *Amorphen*, anzusehen ist.

Emil Grimal. Über das ätherische Öl von
(Algerien [2]). — Das durch Dest. des frischen K
herba alba Asso in einer Ausbeute von 0,3 Proz.
von gelber Farbe, besitzt einen angenehmen camph
hat D.[15] 0,9456; n_D^{20} 1,472 74; $[\alpha]_D$ — 15° 30′;
seifungszahl 89,23 (= 31,15 Proz. $CH_3COOC_{10}H_{17}$
Die chemische Untersuchung ergab die Anwesenhe
161 bis 165°, identifiziert durch Überführung in I
Cineol, Sdp. 177° (Jodolverb., Smp. 112°, Cine
l-Campher, Smp. 177,5° (Semicarbazon, Smp. 236 b
und *Caprinsäure* (?). Die Identifizierung eines T
nicht.

Herbert Edward Burgess und Theodor
über Bergamottöl und einige andere Öle der
Bergamottöl wurden folgende, bisher noch nicht
aufgefunden: *Essigsäure* (frei); *Pinen*, *Camphen*, *L*
C_8H_{16}. In reinem Zustande wurde letzteres aus
hat Sdp.$_{708}$ 123 bis 124°, D. 0,7275, α_D ± 0, n_D^{15}
$KMnO_4$ zu Buttersäure oxydiert. Aus dem *Lim*
Terpineol isoliert, dessen Phenylurethan bei 132°

E. Tardy. Über das ätherische Boldoöl [4]).
Boldoa fragans (Monimiaceae) geben bei der De
etwa 2 Proz. eines bräunlichgrün gefärbten ä
α_D — 6° 30′. Durch Ausschütteln mit KOH wurd
Eugenol isoliert, das sich durch den Geruch nach
dation als solches zu erkennen gab. Ein mit Hilfe
Aldehyd wurde als *Cuminaldehyd* erkannt. In d

---

[1]) Estratto dall' Annuario della Soc. Chim. di Mi
Centr. 75, I, 1146; Estratto dai „Rendiconti" del R.
[II] 37, 487—494; Ref. Chem. Centr. 75, II, 224. —
722; Bull. soc. chim. [3] 31, 694—697. — [3]) Chem.
Proc. Chem. Soc. 20, 181—182. — [4]) J. Pharm. Chim

eß sich eine geringe Menge Essigsäure nachweisen. Bei der fraktio-erten Dest. des Boldoöls, Sdp. 155 bis 160°, 175 bis 177°, 215 bis 20°, erwiesen sich die niedrigst sd. Anteile rechtsdrehend, die folgenden raktionen zeigten eine Abnahme der Rechtsdrehung und schließlich nmer steigende Linksdrehung, die zum Schluß wieder abnahm. Durch ittigen der ersten beiden Fraktionen mit HCl und nachfolgende Dest. urde *Pinenmonochlorhydrat*, Smp. 125°, und *Dipentendichlorhydrat*, np. 50°, erhalten. Die Fraktion Sdp. 215 bis 220° enthielt *Terpineol*. er über 225° siedende, ziemlich bedeutende Rückstand bestand haupt-chlich aus *Sesquiterpen*. *Stlm.*

Schimmel u. Co. in Miltiz-Leipzig. Verfahren zur Darstellung on künstlichem Cassieblütenöl. [D. R.-P. Nr. 150170][1]). — Den im atent Nr. 139 635[2]) angeführten Stoffen werden Anisaldehyd, Eugenol, ugenolmethyläther und Benzaldehyd zugesetzt. *Oett.*

M. K. Bamber. Bestimmung von Verfälschungen im Citronellöl[3]). - Ein Gemisch von 2 ccm säurefreiem Kokosnußöl und 2 ccm des zu ntersuchenden Citronellöls wird 1 Minute lang mit 20 ccm 83 %igem A.). 0,8273) in einem graduierten Cylinder geschüttelt und darauf etwa Minute centrifugiert. Da sich alsdann die Verunreinigungen im okosnußöl befinden, so stellt das Volumen des letzteren, vermindert m 2 ccm, die Verfälschung dar. *Stlm.*

E. Bertè. Neue Verfälschungen von Citronenöl[4]). — Bei der nalyse von *Citronenölen* aus den Jahren 1898 bis 1902 konnte Vf. in len aus den Jahren 1898 bis 1899 Verfälschungen mit französischem 'erpentin, in Ölen aus den späteren Jahren außerdem den Zusatz von merikanischem Terpentin, Limonen, Stearopten und in einem Falle uch Terpentinharz nachweisen. Die fraktionierte Dest. und Bestim-nung des Brechungsindex der einzelnen Fraktionen und des Rück-tandes gibt nach Vf., entgegen den Ansichten von Child und Bur-ess[5]), Aufschluß über die Art der Verfälschung. Bei Ggw. von merikanischem Terpentin waren die Ablenkungen des Rückstandes nd des Destillates gleich bzw. etwas niedriger als die der ursprüng-chen Essenz, während bei Ggw. von französischem Terpentin die Ab-enkung des Rückstandes um — 1° und die des Destillates nur etwas iedriger war als die des ursprünglichen Öls. Ein dem amerikanischen 'erpentin analoges Verhalten zeigt Limonenzusatz. Die Verfälschung nit Stearopten ist an der dunkeln Farbe des Rückstandes leicht er-ennbar. *Stlm.*

E. Bertè. Bestimmung der Verseifungszahl und des Trocken-ückstandes (auf dem Wasserbade) von Citronenöl[6]). — Vermutet man ie Verfälschung eines Citronenöls durch ein Fett, Harz oder dgl., so mpfiehlt sich die Bestimmung der Verseifungszahl und des Trocken-ückstandes wie beim Bergamottöl. Bei Ggw. von Fetten usw. werden ie Grenzzahlen 3,5 (Verseifungszahl), 2 bis 3,5 Proz. (Trockenrück-tand) überschritten. Bei der vollständigen Analyse von Citronenöl

---

[1]) Patentbl. 25, 828. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1527. — [3]) Chem. News 9, 21; Proc. Chem. Soc. 19, 292. — [4]) Boll. chim. farm. 43, 349—357; Ref. hem. Centr. 75, II, 358—359. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 1176. — [6]) Boll. him. farm. 43, 709—713; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1670.

wird man außer den organoleptischen Charakteren D.[15], Rotationsvermögen bei 20°, fraktionierte De hyde, Refraktionsindex bei 15°, Sdp., verseifbaren stand auf dem Wasserbade und Löslichkeit in A.

E. Kremers und J. W. Brandel. Die Be in ätherischen Ölen [1]). — Vff. unterwerfen die bis bestimmungsmethoden im Citronenöl einer kritisch empfehlen folgendes Verfahren: 5 ccm Citroner Cassiakölbchen mit 25 ccm 30%iger $NaHSO_3$-Ls auf 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wird bis z aufgefüllt und dann der Gehalt in Volumprozz. ab

Hensel u. Prinke. Darstellung und Prüfun — Nach Vff., die kurze Notizen über Bereitung, des Saftes geben, soll ein reiner, konservierter, Früchten gepreßter Saft nicht unter 5,2 und nicht gehalt besitzen. Infolge der natürlichen Farbstoffe NH_3 rotbraun gefärbt. $BaCl_2$ darf keine Trübung Saft beim Überschichten mit A. infolge vorhand weißstoffe eine weiße Zone gibt. Die Farbe des oder schwach gelb, sondern stark grünlichgelb un

Wilhelm Leske. Unterscheidung von kün lichem Citronensaft [3]). — Vf. teilt mit, daß die von vorgeschlagenen Winke zur Prüfung auf reinen C reichen und deshalb über eine Beimischung vo täuschen können.

Julius Tröger u. Alfred Beutin. Über und Oleum Pini Strobi [4]). — In einem aus jungen *Pinus silvestris* destillierten deutschen *Kiefernnadelö* Vff. mit Sicherheit nur Pinen mit Hilfe des Nitrosoch amins, Smp. 122 bis 123°, nachweisen. Silvestre das von Bertram und Walbaum [5]) in einem im Öl aufgefunden ist, schienen nicht vorhanden zu zwar 9,3 Proz. freien und 3,23 Proz. veresterten Al Isolierung des Alkohols gelang jedoch nicht. — Jahreszeit destillierte *Weymouthkieferöl (Oleum Pin* n_D^{20} 1,48274, $[\alpha]_D$ — 39° 70′, enthält neben l-Pinen, 5,2 Proz. freien und 8,4 Proz. veresterten A., $C_{10}H$ des A. gelang auch in diesem Falle nicht. Den U dieser Öle mit den von Bertram und Walbaum Vff. auf den Einfluß der Jahreszeit zurückführen z

J. Schindelmeiser. Das ätherische Öl der — Vf., der früher dieses Öl wegen seines hohen acetat zur Darst. von Campher vorgeschlagen hat Mitteilung über weitere Untersuchungen einiger mehrerer zweifellos reiner Öle. Die meisten dieser

---

[1]) Pharm. Rev. 22, 15—24, 72—80; Ref. Chem. — [2]) Pharm. Zeitg. 49, 68. — [3]) Daselbst, S. 177. — 521—532. — [5]) Daselbst 231, 290—305; JB. f. 1893, Zeitg. 19, 815—816.

genschaften: D.[17] = 0,911 bis 0,915, α_D^{17} = — 29° 18′ bis Gehalt an l-Borneolacetat der Fraktion 170 bis 190° betrug is 30 Proz.; an Borneolacetat wurde aus den über 190° Anteilen in einzelnen Fällen 19,5 bis 30 Proz. gefunden. Das rmögen der Fraktion 170 bis 190° war nicht größer als dasjenige der l-Pinen-l-Camphen-Fraktion betrug — 24° 13′ 15′. Ein Anteil (174 bis 180°) zeigte α_D^{17} = — 18° 28′ und hrscheinlich inaktives Dipenten. Reines Öl ergab folgende = 0,918, α_D^{17} = — 39° 40′, Estergehalt 35 bis 42 Proz. Es mnach das Öl der sibirischen Fichte mit minderwertigem elöl oder mit Terpentinöl versetzt zu werden. *Tr.*

lubew. Über die kristallinischen Produkte des ätherischen birischen Fichte[1]). — Vf. untersuchte das äth. Öl der sibiri- e, Abies sibirica Ledeb., die in den Wäldern von Nordost- d in Sibirien wächst. Die Nadeln enthalten ungefähr 0,5 bis es mit Wasserdampf destillierbaren Öles. I. *Über das Bornyl-* rd die Dest. des Öles im luftverd. Raum so lange fortgesetzt, kstand bei gewöhnlichem Druck bei 220 bis 230° sd. würde, der Rückstand in der Kälte zu erstarren und scheidet Kri- Smp. 29°, Sdp.$_{758,8}$ 223 bis 224°, rhombisch, $a:b:c$ = 1,44 l. in W., ll. in A., Ä., besonders leicht in P. Ä., welche also ornylacetat vollkommen identisch sind. Durch CrO_3 wird nig, unter Bildung von Campher, angegriffen, ebensowenig $_3$, D. 1,14, ein, sogar beim Kochen während 10 bis 15 Min. *r das Borneol.* Es wurde aus den verschiedenen Fraktionen eifung vermittelst KOH l-Borneol isoliert, hauptsächlich aus seiner Menge den Prozentgehalt an Bornylacetat im u bestimmen. Es gibt bei der Einw. von HNO_3, D. 1,3 bis on CrO_3 in Eisessig l-Campher. Bei der Einw. von verd. tehen 2 Prodd., ein festes und ein flüssiges, die noch nicht sucht worden sind. Die Oxydation des l-Borneols zu l-Campher esten entweder durch CrO_3 in Eisessiglsg. oder durch ein ch ausgeführt, in welchem die H_2SO_4 durch Essigsäure ersetzt usbeute an Campher beträgt 90 Proz. — In der Fraktion is 162° wurde nach der Dest. über metallischem *Na* das mp. 40 bis 41°, Erstarrungsp. 38 bis 39°, Sdp. 159 bis 160°, vohl zum erstenmal in einem natürlichen Öl. Wahrscheinlich) Proz. des Öles. *Lw.*

rd Kremers. Amerikanisches Fichtenteeröl[2]). — Zwei kene Dest. der harzreichen *Fichtenwurzeln* und nachträgliche n mit Kalkmilch gewonnene äth. Öle waren terpentinöl- igten aber empyreumatischen Geruch; D.[18] 0,856 bis 0,860, 40′; Sdp. 154 bis 180°. Der Hauptbestandteil ist *Pinen, penten.* *Stlm.*

ncard und G. Satie. Vergleichende Untersuchungen über e von Cannes[3]). — Vergleichende Untersuchungen über den

---

uss. phys.-chem. Ges. 36, 1096—1108. — [2]) Pharm. Rev. 22, ef. Chem. Centr. 75, II, 774. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 43—49.

Einfluß der Witterung auf die Zus. und die physika des Geraniumöls (von Pelargonium odoratissimum) Resultaten geführt. Kalte Nächte vermindern den G ohne daß damit, wie beim Neroli- und Petitgrain Esterbildung verbunden ist. Dies ist gleichbedeut nahme der Ölmenge in den Blättern. Das Verhältn Citronellol variiert dagegen. Der Gehalt an Gerani während der Citronellolgehalt wächst. Die physika (D. 0,8968 bis 0,8990) unterliegen nur geringen Sch der Estergehalt (12,3 bis 14,8 Proz.). Der Gesamtalko zwischen 71,28 und 75,6 Proz., der Citronellolgehalt 40 Proz.

H. Walbaum und O. Hüthig. Das Vorkom cuminalkohol im Gingergrasöl[1]). — Der aus dem Gi *Alkohol* $C_{10}H_{16}O$[2]) wird von Chromsäure zu einem und dieser mit Silberoxyd zu einer *Säure*, $C_{10}H_{14}O$ diert, die ein *Dibromid* vom Smp. 167 bis 168° bi mit der von v. Baeyer und Villiger[3]) dargestellten vom gleichen Smp. identisch ist. Bei der Oxydation mit verd. HNO_3 bildet sich *Cuminsäure*, Smp. 116 konz. HNO_3 zu *3-Nitrocuminsäure* nitriert. Darau der Alkohol $C_{10}H_{16}O$ ein *Dihydrocuminalkohol* ist, wo beobachtete Bildung von *p-Cymol* im Einklang steht

P. Jeancard und G. Satie. Mitteilung über z Öle[4]). — Aus zwei in Algerien heimischen Pflanzen 1903 zwei neue äth. Öle, die sie „*Essence de Gouf* *Scheih*“ nennen. *Gouftöl* ist hellgelb und riecht terpe artig; $D.^{9,5}$ 0,8720, α_D^{10} $-15^{0}20'$; Säurezahl 1,12, Acetylzahl 42; l. in 96 Proz. A. *Scheihöl* ist dunke riecht absinthartig; $D.^{9,5}$ 0,9540; Säurezahl 8,4, V Acetylzahl 129,5; l. in 70- bis 80%igem A. G größten Teil aus *l-Pinen* und enthält wahrscheinl Scheihöl enthält 15 Proz. Phenole, darunter *Pyr* außerdem *Thujon* und *Thujylalkohol* (?).

Albert Hesse. Über ätherisches Jasminblüt Fortsetzung seiner früheren Versuche[6]) hat Vf. wei angestellt über das Vorkommen von *Anthranilsäurem* im Jasminblütenöl und ist dabei zu folgenden Res Die mit flüchtigen Lösungsmitteln erhaltenen Extral blüten enthalten, wenn sie nicht mit Wasserdampf *freien Anthranilsäuremethylester*; das durch Dest. haltene äth. Öl enthält 0,4 Proz. dieses Esters. Auf dest. Extrakte bisher nicht untersucht. Das durch erhaltene äth. Öl erwies sich einmal indolhaltig, ein frei. Vf. nimmt an, daß beide Verbb. in dem Ex

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 1143. — [2]) Bericht von Schi 1904, S. 52; Oktober 1904, S. 41; dieser JB., S. 1756 u. 1926; JB. f. 1896, S. 1563. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **31**, **37**, 1457—1463. — [6]) Ber. **34**, 2929.

nplexen Verbb. vorliegen, die bei der Dest. unter Mitwirkung eines mentes gespalten werden, und daß diese Spaltung bei der Indol lenden Verb. schwer vor sich geht. — Die Ausbeute an äth. Öl war diesen Versuchen doppelt so groß wie bei den früheren[1]). *Stlm.*

Herbert Edward Burgess und Theodor Henry Page. Notiz r die Zusammensetzung des destillierten Limettöls und ein neues quiterpen[2]). — Limettöl enthält nach dem Abdestillieren der Terpene a 40 Proz. freien A. Durch Dest. wurde es in 2 Fraktionen zerlegt. eine, Sdp.^{17} 100 bis 105°, besteht zum größten Teil aus l-Terpineol, p. 35°, durch Ausfrieren und Kristallisation aus A. gereinigt, D.^{15} 41, $[\alpha]_D = -20^0$, n_D^{20} 1,4829; charakterisiert durch die bekannten rivate. Die Fraktion scheint außerdem noch einen A. zu enthalten, dem Limettöl den charakteristischen Geruch gibt, bisher jedoch ht hat isoliert werden können. Aus der zweiten Fraktion, Sdp.^{17} 130 140°, konnte mit HCl ein kristallisiertes Chlorhydrat, Smp. 79 bis , abgeschieden werden; ll. in Aceton und Ä., wl. in A. und Chlf.; aus n Chlorhydrat wurde mittels Na-Acetat und Eisessig ein neues ichtes" Sesquiterpen, *Limen*, $C_{15}H_{24}$, regeneriert; Sdp.$_9$ 131°, Sdp.$_{756}$ 2 bis 263°, D.^{15} 0,873, $[\alpha]_D = \pm 0$, n_D^{15} 1,4935, $n_D^{19,5}$ 1,4910; Mol.-fraktion 68,2 (berechnet für $C_{15}H_{24}$ mit 3 Doppelbindungen 67,76); liert 6 Atome Brom. *Stlm.*

H. Thoms und B. Molle. Über die Zusammensetzung des äthechen Lorbeerblätteröls[3]). — Die Untersuchung eines äth. *Lorbeer-tteröls*, D.^{17} 0,9215, $[\alpha]_D = -15^0\,35'$, Verseifungszahl 49,84, Säurel 2,74, Esterzahl 47,1, hatte folgendes Ergebnis: Neben freier Essigure, Buttersäure, Valeriansäure (?) und 1,7 Proz. Eugenol[4]) wurden Proz. Eugenol, gebunden an Essigsäure und vielleicht auch an lerian- und Capronsäure nachgewiesen. Bei der Verseifung des Öles t alkoh. Kali wurde außerdem in geringer Menge eine *Säure*, $C_{10}H_{14}O_2$, p. 146 bis 147° (aus W.), erhalten, die ein in W. unl. Ag-, Pb- und -Salz bildet, leicht 2 Moll. Brom addiert und von Permanganat rasch ydiert wird. Die Säure ist mit einem der bekannten Isomeren nicht ntisch. Vff. glauben, daß sie nicht als solche im Öl vorhanden ist, ndern ein sekundäres Prod. der Behandlung mit alkoh. KOH ist. *nen*[5]) konnte nur in einem nicht verseiften Öl durch sein Nitrosolorid, Smp. 103°, nachgewiesen werden. *Cineol* wurde mittels Arsenure in einer Menge von etwa 50 Proz. isoliert. Die zwischen 212 und 0° siedenden *Anteile enthielten Geraniol*, Diphenylurethan, Smp. 83°, d vielleicht Terpineol, da sie beim Behandeln mit H_2SO_4 Terpinen ferten. Die oberhalb 230° siedenden Fraktionen enthielten einen *squiterpenalkohol* neben *Sesquiterpen* und zeigten in Eisessiglsg. bei nw. von Bromdampf oder sehr wenig HNO_3 eine intensive Blaurbung. *Stlm.*

Frederick Belding Power und Frederick Herbert Lees. Die isammensetzung des ätherischen Öls vom kalifornischen Lorbeer[6]). —

[1]) Ber. 37, 2921. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 414—416. — [3]) Arch. Pharm. 12, 161—181. — [4]) Bericht von Schimmel u. Co., April 1899, S. 31; JB. 1899, S. 2042. — [5]) Ann. Chem. 252, 95; JB. f. 1889, S. 729. — [6]) Chem. c. J. 85, 629—639.

Das äth. Öl des kalifornischen Lorbeerbaumes (Umb
D.[16] 0,9483, $\alpha_D = -22^0$, ist l. in 1,5 Tln. 70 %ig
mit Bisulfit und ist frei von N- und S-haltigen Ve
von Ameisensäure und höheren Fettsäuren enthält
Lauge l. Verbb. 1,7 Proz. *Eugenol* (Benzoylverb.
Ferner wurden nachgewiesen 6 Proz. *Pinen* (Nit
124 bis 125°), 20 Proz. *Cineol* (Jodolverb., Smp. 115
methyläther (Dibromid des Bromeugenolmethyläthe
geringe Mengen *Safrol* (nachgewiesen durch Oxy
Smp. 35°) und 60 Proz. eines neuen ungesättigten
$C_{10}H_{14}O$, aus dessen Semicarbazidverb., $C_{10}H_{15}$(:N.
Smp. 217°, reines Umbellulon regeneriert wurde:
D.[15] 0,9581, $[\alpha]_D = -37^0$. Mit Hydroxylamin e
Verb. $C_{10}H_{15}$(:NOH)NHOH.

Frederick Herbert Lees. Einige Derivate d
Vf. weist darauf hin, daß das *Umbellulon* (vgl. vo
Semicarbazid und Hydroxylamin in analoger Weise
ungesättigte Ketone, die die Doppelbindung in $\beta\gamma$-St
gruppe haben. Aus der Bildung eines Dibromi
hervor, daß nur eine Doppelbindung im Molekül v
folgedessen 2 geschlossene Ringe anzunehmen sin
dibromid stellt ein braungefärbtes Öl dar, das
vermindertem Druck unter Abspaltung von HBr ei
keton, $C_{10}H_{13}OBr$, bildet, Sdp.$_{20}$ 140 bis 145°; d
Red. mit Zn und Eisessig ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, Sdp.
carbazon, Smp. 171 bis 172°, l. in 25 %iger H_2SO_4.
aus dem Umbellulondibromid *Dibromdihydroumbe*
Smp. 119 bis 119,5° (aus P. Ä.), $[\alpha]_D = +6,4^0$ (in C
wird mittels Zn und Eisessig zu *Bromdihydroumb*
Nadeln aus Methylalkohol, Smp. 58 bis 59°, mit Na u
umbellulol, $C_{10}H_{17}$.OH, Sdp.$_{760}$ 207 bis 208°, D.[15] 0,9
red. Sowohl Dibromdihydroumbellulon wie Bromdih
halten sich wie gesättigte Verbb. Durch Oxydatio
Umbellulon leicht in ein *Lacton*, $C_9H_{12}O_2$, Sdp.
Ba-Salz, $(C_9H_{13}O_3)_2Ba$, ll. in kaltem W.

Eug. Charabot und G. Laloue. Bildung un
organischer Substanzen im Mandarinenbaum[2]).
Mandarinenbaumes (Citrus madurensis) enthält reich
anthranilsäuremethylester, dessen genaue Bestimmb
die Änderung des äth. Öles während des Wachstums
die anderen Bestandteile des Baumes, insbesond
Blätter und Stengel an flüchtigen Säuren, wurde
rungen verfolgt. Die Untersuchung ergab folgen
flüchtigen Säuren vermindert sich von den Blätte
ersten Entwickelungsstadium ist der Säuregehalt
aber dem absoluten Wert nach in den alten Blätt
gibt, daß bei weiterem Wachstum mehr Säuren sich
werden. Die Bildung riechender Bestandteile ist in

[1]) Chem. Soc. J. 85, 639—646. — [2]) Bull. soc. ch

ebhaftesten. Der Ölgehalt der Blätter ist bedeutend größer wie der Stengel, besonders bei jungen Trieben. Später bildet sich eine neue ge Methylanthranilsäuremethylester in den Blättern; der Gehalt s Esters in den Stengeln nimmt nicht in gleichem Maße zu. Der lt an Terpenverbb. vermindert sich in den Blättern, wächst dagegen höhtem Maße in den Stengeln, so daß keine Zerstörung an Terpen-). während der Entwickelung des Baumes stattfindet. *Stlm.*

Koehler. Löslichkeit von künstlichem Moschus [1]). — Vf. hat in Benzoylbenzoat ein gutes Lösungsmittel für künstlichen Moschus nt. In diesem Ester lösen sich beim gelinden Erwärmen bis zu roz. Moschus auf und lassen sich aus dieser Mischung mit wasser-n A. leicht 10%ige Lsgg. bereiten. *Tr.*

J. W. Brandel. Das ätherische Öl von Monarda citriodora [2]). — getrocknete blühende Kraut von *Monarda citriodora* liefert bei der 1 Proz. eines rötlichen Öles, $D.^{20}$ 0,9437, das 1,2 Proz. *Citral*, Proz. *Phenole* (*Carvacrol* und etwas *Hydrothymochinon*, Smp. 140°) nicht näher charakterisierte Verbb., Sdp. 165 bis 230°, enthält. *Stlm.*

W. H. Simmons. Brechungsindex des Nelkenöls [3]). — Da bei n *Nelkenölen*, $D.^{15}$ 1,0475 bis 1,0606, der Brechungsindex, n_D 1,5297 ,5382, dem Prozentgehalt an Eugenol, 83 bis 93 Proz., proportional empfiehlt Vf. die Bestimmung des Brechungsindex bei der Unter-ung des Nelkenöls. *Stlm.*

John C. Umney und C. T. Bennett. Über südamerikanisches genöl [4]). — Ein aus Buenos Aires verschifftes *Orangenöl* war in n Eigenschaften (D. 0,887, $\alpha_D = + 2^0$, Estergehalt 36,5 Proz., lt an freien Alkoholen 38,4 Proz.) mehr dem Petitgrainöl als dem liöl vergleichbar, im Geruch aber weit besser als ersteres. Die rsuchung der einzelnen Fraktionen ergab die Ggw. von *Pinen*, *lool*, *Geraniol* (frei und als Acetat). *Stlm.*

H. v. Soden und W. Rojahn. Über die Zusammensetzung des chouliöls [5]). — Die Untersuchung des Patschouliöls führte zur Iso-ng zweier *Sesquiterpene*: 1. $Sdp._{750}$ 264 bis 265°, $Sdp._{3-4}$ 95 bis 96°, 0,9335, $[\alpha]_D^{20} = - 58^0 45'$, vielleicht identisch mit *Cedren*. 2. Sdp. bis 274°, $D.^{15}$ 0,930, $[\alpha]_D = + 0^0 45'$. Das von Wallach in dem ermittelst seines kristallisierenden Chlorhydrats isolierte *Cadinen* nte nicht nachgewiesen werden. *Stlm.*

H. v. Soden und W. Treff. Über einige neue im Rosenöl vor-mende Verbindungen. (Vorläufige Mitteilung [6]). — Der vor einiger im Neroli- und Petitgrainöl aufgefundene Terpenalkohol *Nerol*, $H_{16}O$, Diphenylurethan Smp. 52 bis 53°, konnte auch im Rosenöl in r Menge von 5 bis 10 Proz. nachgewiesen werden. Das im Öl ent-ene Phenol (1 Proz.) erwies sich als *Eugenol*, $Sdp._{750}$ 252,5 bis 253°; zoat, Smp. 69 bis 70°. Außerdem wurde ein primärer *Sesquiterpen-hol*, $C_{15}H_{26}O$, mittels Phtalsäureanhydrid isoliert; $D.^{15}$ 0,894, optisch-tiv, $Sdp._4$ 149°, vielleicht identisch mit *Farnesol* [7]). *Stlm.*

---

[1]) Pharm. Zeitg. 49, 1083. — [2]) Pharm. Rev. 22, 153—155; Ref. Chem. r. 75, II, 774. — [3]) Chem. News 90, 146. — [4]) Pharm. J. [4] 18, 217—218; Chem. Centr. 75, I, 885. — [5]) Ber. 37, 3353—3354. — [6]) Daselbst, 094—1095. — [7]) D. R.-P. Nr. 149603; dieser JB., S. 1745.

P. Jeancard und G. Satie. Beitrag zur
— 1000 kg der von den Blütenblättern befreite
bei der Dampfdest. etwa 50 g eines grünen Öles;
Säurezahl 6,12, Verseifungszahl 22,4, Gesamtalk
Citronellol 13,56 Proz., Erstarrungsp. + 8°, Stear
Das Stearopten besteht zum größten Teil aus e
14°. — Ein aus ganzen Rosen von *Cannes* durch
gewonnenes Destillat hatte folgende Eigenschaft
25,5°, Stearoptengehalt 33,2; Eleopten: D.[15]
2 Tln. 70%igen A., Gesamtalkohol 88,55 Proz.
Ein durch Dest. ohne Kohobation (1 kg W. auf
Destillat hatte: Erstarrungsp. 25,9°, Stearoptenge
zahl 2,24, Verseifungszahl 14,7, Gesamtalkoholge
15,1 Proz. Ein durch Dest. von Teerosen gewonn
Stearoptengehalt von 72 bis 74 Proz. den Ers
Stearopten bestand aus zwei Verbb., von dene
andere bei 40° schm. Demnach scheint es Vf.
lung der Rosenöle außer der Bestimmung des E
an Stearopten und Citronellol zu ermitteln na
10 g Öl werden mit 50 ccm Aceton versetzt, au
durch ein gewogenes Filter filtriert. Darauf wir
nachgewaschen und das Stearopten auf dem Filter
und sodann gewogen. Scheidet die Flüssigkei
kühlen keine Kristalle mehr ab, so wird das A
die Konstanten des Eleoptens, vor allem der Cit
Säure- und Verseifungszahl werden besser an
bestimmt. Vf. stellt auf Grund seiner Analyse
Orient folgende Grenzwerte auf. Öl: Erstarrungs
gehalt 18 bis 23 Proz.; Eleopten: D.[15] 0,886
— 3°, l. in 1,5 Tln. 70%igen A., Säurezahl 1 bi
bis 12, Gesamtalkoholgehalt 84 bis 88 Proz., Cit
Rosenöl aus der Provence enthält nach vorläufi
35 Proz. Stearopten und 20 bis 23 Proz. Citro
ist somit dem sächsischen Rosenöl (Schimmel u.
gesetzt.

Frederick Hudson-Cox und William
absorption als ein Mittel zur Prüfung des Rose
des Rosenöls auf Verfälschungen empfehlen Vf
Jodzahl nach folgender Methode: 0,1 bis 0,2
10 ccm 90%igen A. verd., mit 25 ccm Hübe
und nach 3 Stdn. in bekannter Weise titriert.
fälschter Rosenöle (aus den Jahren 1896 bis 19
187 bis 194 ermittelt, während die in Betracht ko
mittel beträchtlich höhere Jodzahlen aufwiese
(stearoptenhaltig) 221 bis 254, dasselbe (stear
Palmarosaöl 296 bis 307, Geraniumöl verschied
225, Geraniol 239 bis 307, Citronellal 217, C
280, Citral 175, Guajakholzöl 298, Stearopten 0

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 934—937. — [2]) Ana

ler. Zur Prüfung von Santalol, Sandelholzöl und ver-
[1]). — In dieser Arbeit werden die Herkunft des Sandel-
Zus., sowie seine Prüfung eingehend beschrieben. Eine
en ist vom Vf. untersucht worden und sind die Resultate
elle zusammengestellt. Die Prüfung erstreckt sich auf
h, D., optisches Verhalten, Löslichkeit in 70 bzw. 90 vol.-
äurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl, Gehalt an acetylier-
zen, Siedetemperatur und Farbrkk. Ein gutes ostindisches
soll nach Vf. eine sehr geringe gelbliche Färbung und
eruch besitzen, die $D.^{15}$ sei 0,975 bis 0,985, Drehungs-
17 bis — 19°, es soll in 5 Tln. 70%igen A. l. sein, die
höchstens 2,75, die Verseifungszahl höchstens 7,5, die
hstens 5, die Acetylverseifungszahl sei mindestens 197
temperatur bei 760 mm 297 bis 305°. Zum Schluß führt
Verfahren zur Untersuchung des *Gonosans*, eines Anti-
s, an, das aus einer Lsg. von Harzen der Kawa-Kawawurzel
m Sandelholzöl besteht. *Tr.*

Edw. Sundwik. Einige Beobachtungen über das durch
tillation erhaltene Terpentinöl [2]). — Vf. weist darauf hin,
erdings in Skandinavien das Terpentinöl nicht mehr durch
dest. von balsamreichem Holz oder ausgeschwitztem Balsam
inus silvestris), sondern durch trockene Dest. des Holzes
n erhält so leichter und schwerer übergehende Prodd., zu-
So gewonnenes Terpentinöl ist roh fast schwarz gefärbt,
r durch Dest. leicht reinigen. Das so erhaltene Prod. be-
genartigen Teergeruch, hat aber nach Vf. durch seine Dar-
e chemische Veränderungen erfahren, die es zu medizini-
en nicht geeignet erscheinen lassen, wenngleich es auch in
lizin benutzt wird. Nach Vf. eignet sich ein solches Prä-
um Blutnachweis, da es keinen O mehr bindet, desgleichen
enmittel bei P-Vergiftungen. Auch sein Reaktionsvermögen
d Chlor ist stark abgeschwächt. Da in Finnland Terpentinöl
Zeit auch innerlich eingenommen wird, so warnt Vf. vor
dung eines nach obiger Methode gewonnenen Öls, da es
wirkt als das gewöhnliche Terpentinöl. *Tr.*

Einige Beobachtungen über das durch trockene Destillation
rpentinöl [3]). — Zu der Gewinnung des Terpentinöls durch
., die in den letzten Jahrzehnten in Finnland im Gebrauch
Vf., daß auch ein amerikanisches Patent für die Behand-
z zur Erzeugung von Harz, Terpentinöl und Cellulose exi-
ach wird das Holz bei einer solchen Temperatur gedämpft,
igen Öle überdestillieren, das Harz abschmilzt, worauf dann
NaOH behandelt wird. Vf. ist nun aufgefallen, daß ver-
oben von Terpentinöl sich zum Nachweis von roher Milch,
ht verwenden ließen. Alle diese Öle erwiesen sich bei der
n der Rk. von Sundwik als durch trockene Dest. gewonnen.

.-Zeitg. 19, 795—799. — [2]) Pharm. Centr.-H. 45, 859—860. —
1007—1008; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1531.

Sie können ferner nicht durch die vom D. A. B. 4
erkannt werden.

Utz. Terpentinöl und Terpentinölersatzm
suchungen ergaben, daß es leicht möglich ist, d
Terpentinöl von reinen Terpentinölersatzmitteln
zu unterscheiden, daß aber der Nachweis in
Schwierigkeiten verbunden ist.

M. Vèzes und M. Mouline. Über die re
Terpentinöl in wässerigem Alkohol[2]). — Terpe
sind in jedem Verhältnis bei jeder beliebigen Ten
gegen können Mischungen von Terpentinöl mit
abgekühlt werden, ohne daß sie sich entmische
temperatur ist abhängig von der Alkoholstärke,
zwischen Terpentinöl und A. und von dem Druc
Versuchen stets der normale und deshalb unb
Bei 98%igem A. liegt die Entmischungstempe
Terpentinöl und A. bei — 32°; für 3 Tle. Öl u
für 1 Tl. Öl und 2 Tle. A. bei — 19°. Vff. ha
kurven für eine große Zahl von Gemischen au
bzw. 98%igem A. und weiter durch Vereinigu
kurven die Entmischungsflächen der ternären
Wasser" ermittelt. Die Entmischungskurven sin
Beobachtungen Alexejews[3]) und Rothmunds[4
nicht symmetrisch. Für eine gegebene Temper
Menge wäss. A. zu viel Terpentinöl, um das Syste
während zu wäss. A. große Mengen Terpentinöl
sind. Infolge der Unsymmetrie der Kurven i
analytische Methode auf die Variabilität der kr
temperaturen nach der Methode von Crismer[5])
gewiesen ist, daß hierbei keine Volum- und Gew
Zum Schluß teilen Vff. die Isothermen — 20°, 0°, +
bis 98%igen A. mit, die ebenfalls merklich uns

T. F. Harvey. Die Bestimmung der Jodz
— Da *Pinen* theoretisch 2 At. Jod addiert, *Lim*
glaubte Vf. durch Bestimmung der Jodzahl der e
von Citronenöl eine Verfälschung desselben mit
zu können. Reines amerikanisches Terpentinöl
198 bzw. 221, die ersten 10 Proz. Destillat ei
334 bis 349. Im Verlauf der Untersuchung zeig
Überschuß an Jodlsg., längere Einwirkungsda
Ggw. von JCl die Jodzahl des Pinens nicht unbetr

Ino M. Mc. Candless. Die technische A
ölen und eine neue Methode für den Nachweis
Petroleum und Kienöl[7]). — Durch Bestimmun

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11, 67—69;
1300. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1043—1049; vgl.
— [3]) Ann. Phys. 28, 305. — [4]) Zeitschr. physik. Ch
S. 192. — [5]) Belg. Acad. Bull. 18, 18. — [6]) Chem. S
— [7]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 981—985.

spez. Gew., der Jodabsorptionszahl lassen sich Verfäl-
s *Terpentinöls* mit Petroleum, Harzöl, Kienöl nicht nach-
ch der Armstrongschen Methode (Polymerisation mit
noch 10 Proz. Petroleum mit Sicherheit nachweisbar. Bei
erfälschungen (4 Proz.) empfiehlt Vf. folgende abgeänderte
0 ccm Öl werden unter gutem Schütteln und eventueller
50 ccm H_2SO_4 versetzt. Nach beendeter Rk. fügt man
n, destilliert mit Wasserdampf 100 ccm Destillat über und
Menge und Refraktometerzahl des überdestillierten Öls.
das Öl mit dem gleichen Vol. rauchender H_2SO_4 behandelt,
in kaltes W. gegossen und in derselben Weise destilliert
oenso verfährt man noch ein drittes Mal unter Anwendung
n Vol. rauchender H_2SO_4. Bei reinem Terpentin- (oder
rug die Refraktometerzahl, im Zeissschen Butterrefrakto-
mt, nie unter 30, während schon bei 1 Proz. Petroleum-
efraktometerzahl auf 25 sank. Sinkt die Refraktometer-
so kann das Endvol. als Petroleum angesehen werden. —
en mit *Harzölen* werden durch die Liebermann-Storch-
ittelt. — Um *Kienöl* im Terpentinöl nachzuweisen, werden
sam destilliert und die Refraktometerzahl der ersten 0,5 ccm
e bei reinen Ölen 60 bis 63 (25°), bei Ggw. von Kienöl
rägt. Sind hierdurch keine Anhaltspunkte gegeben, so
aktometerzahl des 97. und 98. ccm bestimmt, da bei Kien-
ne niedrige Anfangszahl zeigen, die Refraktion der End-
(77 bis 90) ist, während sie bei reinen Ölen höchstens 77
reinen Ölen gehen 95 Proz. unter 165° über, bei Kienölen
niger. *Stlm.*

zfeld. Über Untersuchung von Terpentinöl [1]). — Als
smittel des Terpentinöls sind Vf. Mineralöl, Bzl., Kienöl
?) begegnet. Ein spez. Gew. unter 0,865 macht ein Öl
tig. Als Vorprüfung empfiehlt sich die Bestimmung des
ex sowohl des ursprünglichen Öls, wie der einzelnen Frak-
bei reinen Ölen nur wenig voneinander abweichen. (Im
Butterrefraktometer bei 15° im allgemeinen 68 bis 72°,
Weitere Anhaltspunkte geben die Löslichkeit in 90%igem
mmung des Verdampfungsrückstandes. Zur Abscheidung
l empfiehlt Vf. Behandlung von 1 Tl. Terpentinöl mit 4 Tln.
Mineralöl verrät sich dabei durch das vermehrte Vol.
gegriffenen Öls. Bzl. ist in gleicher Weise nachweisbar,
sich durch seinen Geruch und die schnelle Bildung einer
cht auf Kalihydrat. Harzöl läßt sich nicht mit Sicherheit
Stlm.

zfeld. Untersuchung von Terpentinöl [2]). — Neuerdings
öle derartig raffiniert, daß sie weder durch den Geruch
ie Farbrkk. mit NaOH und HCl als solche erkennbar sind.
ln mit einer Lsg. von SO_2 färben sich jedoch solche Öle
wodurch man Kienöl noch bei Zusatz von 10 Proz. zu

r. öffentl. Chem. 9, 454—457; Ref. Chem. Centr. 75, I, 548—549.
. öffentl. Chem. 10, 382—384; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1770.

Terpentinöl erkennen kann. Welcher Körper d
gibt, konnte nicht ermittelt werden. Behandlung
oxydierenden und reduzierenden Mitteln nahm
nicht fort.

Stephan Minovici. Beiträge zur Kenntnis
auf Terpentinöl [1]). — Da bei Phosphorvergiftur
Terpentinöl empfohlen wird, das längere Zeit
gesetzt war, und man angenommen hat, es könne z
Stoffen eine Rk. unter Bildung eines $(C_{10}H_{15})$-Der
phorigen Säure erfolgen, so hat Vf. die Einw. v
studiert und ist hierbei zu einer wachs- oder para
gekommen. Dieselbe liefert bei der Behandlung
Pulver, das ll. in A. und Chlf., unl. in Bzl., Ä. und
ausgesetzt, sich stark verändert. Die Analyse sti
monoterpentiniges Phosphit, $PO_3H_2C_{10}H_{15}$. Im
App. gibt diese Substanz kein Leuchten, sie destil
dämpfen, sie zers. beim Ansäuern eine $AgNO_3$-L
nach längerem Erwärmen zers.

Wassiliy Kirsanoff in Taganrog. Spre
typus. [D. R.-P. Nr. 150113] [2]). — Man mis
70 Proz. $KClO_3$ und 20 Proz. $KMnO_4$ mit einer
Terpentinöl und 1 Proz. Phenol. Der erhaltene *Sp*
typus ist in seiner Handhabung sicherer und in
ähnliche Sprengstoffe, und außerdem bleiben die
stehenden Schwaden atembar.

Emil Grimal. Über das ätherische Öl aus
articulata (Algerien [3]). — Bei der Dest. von Sägespä
harz liefernden *Thuja articulata* (Callitris quadriov
eines rotgefärbten, phenolartig riechenden äth. Öls
linksdrehend, l. in 80%igem A., wl. in 70%igen
230 und 306° unter Hinterlassung eines Harzrüc
etwa 5 Proz. Phenole, die aus *Carvacrol*, Phen
und *Hydrothymochinon*, Smp. 139°, bestehen. Auf
chinon, Isonitrosothymol, Smp. 161°, nachgewiesen

J. F. A. Pool. Einiges über die Phenolreak
und ihre Anwendung zum Nachweis von Nelkenö
wurde das Verhalten verschiedener aromatischer
und NaOCl untersucht. Blaufärbung trat ein
Thymol, Chavicol, Guajacol, Eugenol, Salol (erst be
p-Phenolsulfosäure. Die Rk. blieb aus bei Ment
Brenzcatechin, Pikrinsäure, Anisol, Anethol, A
Salicylsäure, Pyrogallol, Phloroglucin. In erster
Auftreten der Rk. die Anwesenheit einer freien
zu sein. — Da Zimtöl keine oxyaromatische Verb.
der Jacqueminschen Phenolrk. eine Verfälschun

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 45, 532—534. — [2]) Patentbl
rend. 139, 927—928. — [4]) Pharmaceut. Weekblad 40,
Centr. 75, I, 404.

eines Zimtöl gibt eine violette Färbung, während bei Ver-
it 5 Proz. Nelkenöl eine dunkelgrüne Färbung entsteht. *Stlm.*

arckwald und Fritz Frank. Über Herkommen und Kautschuks [1]). — Die vorliegende Arbeit ist aus einer Reihe dem Nachlaß Rob. Henriques' hervorgegangen, die für cht genommenes Handbuch der Chemie des Kautschuks auf- varen. Sie umfaßt einen geschichtlichen, botanischen und Teil. Im chemischen Teil wird 1. der Milchsaft, 2. der ık und seine Eigenschaften, 3. die Vulkanisation behandelt. *Stlm.*

K. de Jong und W. R. Tromp de Haas. Die Milch der stica [2]). — Bei der Untersuchung der Milch von *Castilloa* Vff. zu ganz anderen Resultaten gekommen wie C. O. Weber [3]). Milchsaft zeigt unter dem Mikroskop viele isolierte Kügel- inige zusammenhängende, reagiert *sauer*, Methyl-, Äthyl- eton und Eisessig koaguliert, nicht aber NH_3, KOH, HCl, maldehyd. Der durch Koagulation erhaltene Rohkautschuk Auch beim Kochen tritt keine Koagulation ein. Beim der Luft färbt er sich braun, nach Hinzufügen von NH_3, $)_2CO_3$, Na_2CO_3 gelb, später grün, $FeCl_3$ gibt graugrüne Fär- liumstärke keine Färbung. Durch wiederholtes Verdünnen Aufnehmen des sich oben abscheidenden Rahms in frischem ne eiweißfreie Milch erhalten, die auch beim Kochen koagu- 70 bis 90° pasteurisierten Milchsaft koagulierten weder A. ı, wohl aber Aceton und Eisessig. Daraus geht hervor, daß ıen nicht, wie Weber [3]) annimmt, von einer Eiweißhülle nd, und daß die Koagulation des Saftes nicht durch die des Eiweißes verursacht wird. Entgegen den Beobach- bers lösen sich in Ä. 78 Proz. Kautschuk. Durch Extrak- ischen Milch mit Ä. wurde eine gesättigte Lsg. von Kaut- ten, woraus Vff. schließen, daß bereits der frische Milchsaft enthält. Durch Fällen frischer filtrierter Milch mit Pb-Acetat en des Niederschlages mit H_2S und Eintrocknen der Lsg. spröde Masse erhalten, die 30 Proz. *Gerbsäure* enthält. *Stlm.*

K. de Jong und W. R. Tromp de Haas. Über die Ur- oagulation des Milchsaftes von Castilloa elastica [4]). — Eine le Untersuchung der einzelnen *Koagulationsmittel* führte zu Ergebnis: Bei A. und Aceton wächst die Quantität des ı Kautschuks proportional der Quantität des Koagulations- zu einem Maximum, darüber hinaus erfolgt eine Verminde- Eisessig wächst die Koagulation ebenfalls proportional, aber nem großen Überschuß erzielt man vollständige Koagulation. e Ursachen der verschiedenen Wirkungen der Koagulations- chluß zu erhalten, wurde mit W. gereinigte (vgl. vorst. Ref.) ıliert. Die Koagulation vollzieht sich hier leichter, und auch

---

mizeitung Dresden **17**, 697—699, 721—723, 748—749, 852—853, 0, 1011—1012, 1032—1033, 1057—1059; **18**, 127—129, 251—253; ck, 68 Seiten; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 983. — [2]) Ber. **37**, — [3]) Ber. **36**, 3108; JB. f. 1903, S. 1533. — [4]) Ber. **37**, 3301—3305.

für A. und Aceton wird kein Maximum erhalten.
der Milch übt für A. und Aceton einen hemmenden
Koagulationsvermögen, nicht für Eisessig. Es wurde
daß auf Zusatz von A. und Aceton, nicht von Eisessi
Milch ein Körper ausfällt, der die hemmende Wirku
lationsprozeß ausübt. Vff. glauben, daß die Koagul
der klebenden Wirkung des in den Kautschukküg
Harzes zurückzuführen ist. Die Oberflächen der
durch die Koagulationsmittel, die gute Lösungsmitt
so verändert, daß sie ein größeres Klebevermögen
Kochen mit W. werden die Harze nicht gelöst, aber d
klebriger, und so bewirkt Koagulieren des gerein
Kochen auch ein Aneinanderkleben, welches durch
Fl. noch befördert wird.

A. W. K. de Jong. Der Milchsaft von Castill
Gemeinschaft mit W. R. Tromp de Haas[2]) hat Vf.
im Milchsaft der Castilloa elastica ein Körper vorfind
lation der Milch durch Erhitzen, Aceton und übersch
Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß
(14 Proz. N, 1,15 Proz. S) diese Hemmung verursac
dieses Eiweißkörpers setzt man dem Milchsaft et
koaguliert mit A., filtriert und fällt mit HCl. Setzt
W. gereinigten, also eiweißfreien Milch Hühnereiwe
man eine Milch, die sich gegen Koagulationsmittel e
die ursprüngliche Milch. Da die Koagulation durch
gehemmt wird, welche den Eiweißkörper niederschla
kung wohl am einfachsten damit zu erklären, daß d
den Kautschukkügelchen haftet und dadurch ihr Kl
drigt. Weiter wurde der mit Essigsäure versetzte,
und filtrierte Milchsaft mit Pb-Acetat versetzt, der
schlag (I) und sein Filtrat (II) mit H_2S entbleit un
gedampft. I enthielt neben *Gerbsäure* eine in For
Ca-Salzes, $C_{34}H_{58}C_{20}Ca$, isolierte Verb. und einen Kö
einen grünen Niederschlag gibt. Aus II wurden Sp
(Osazon, Smp. etwa 200°) und ein sich an der L
Körper isoliert.

Penoyer L. Sherman. Guttapercha und K
Philippinen[3]). — Der Bericht enthält hauptsächlic
statistisches Material. Außerdem berichtet Vf. über
stimmung verschiedener physikalischer Konstanten
Brechungsindex wird in der Weise bestimmt, daß au
eines Abbé-Zeiss-Refraktometers eine kleine Men
reiner Gutta in Chlf. gebracht wird und nach dem V
die Prismen geschlossen und auf 70° erhitzt wer
Zahlen erhalten werden. Das Drehungsvermögen
Chlf.-Lsg. ermittelt. Experimentelle Belege werden
Mustern reiner Gutta von Singapore und den Philippi

---

[1]) Ber. 37, 4398—4399. — [2]) Vgl. die vorangeh
[3]) Manila; Bur of Government, 43 Seiten; Ref. Chem. C

Romburgh. Über das Vorkommen von Zimtsäureestern
uttaperchasorten [1]). — Eine wahrscheinlich von einer neuen
rt stammende Guttapercha war, obgleich sie nur 28,7 Proz.
lt, nicht spröde. Die „Harze“ (71,3 Proz.) konnten in zwei
Prodd. zerlegt werden, von denen das Hauptprod. bisher
, Smp. 122° (aus Aceton), ein geringer Teil in Kristallen
45 bis 149° erhalten werden konnte. Dieses Prod. lieferte
mit alkoh. KOH einen A. (C 84,2 Proz., H 11,85 Proz.),
s 178° (aus A.), und *Zimtsäure*, Smp. 133°, Methylester,
Ähnliche Zimtsäureester konnten auch aus den Harzen
taperchasorten isoliert werden: aus *Palaquium calophyllum*
ttchen kristallisierende Verb., Smp. 228° (C 83,3 Proz.,
oz.), und eine Verb., Smp. etwa 145° (C 82,85 Proz.,
.), die mit Brom ein kristallisierendes Additionsprod. liefert.
. wurde auch aus einer Handelsguttapercha isoliert, Smp.
Essigester); liefert beim Verseifen neben Zimtsäure einen
m. A. (C 83,35 Proz., H 11,65 Proz.), aus dem durch Be-
it Zimtsäurechlorid und Pyridin der ursprüngliche Ester
en wurde; Acetat Smp. 212°, Benzoat Smp. 262°. Dieser
er ist wahrscheinlich identisch mit dem von Tschirch [2])
rcha isolierten Kristallalban. Die Guttapercha von *Pala-*
bii lieferte beim Verseifen ebenfalls Zimtsäure, die von
ii aber keine Spur. Welchen Einfluß die Anwesenheit dieser
ie Eigenschaften der Guttapercha hat, soll weiter unter-
. *Stlm.*

tto Weber. Die Konstitution der Guttaperchaharze [3]). —
ich gegen die Auffassung Tschirchs [4]), nach der die Harze
cha (Albanan $C_{30}H_{44}O$, Sphäritalban und Isosphäritalban,
ristallalban $C_{60}H_{80}O_3$) als graduelle Oxydationsprodd. der
$_8$, und zwar wahrscheinlich als Oxypolyterpene aufzufassen
lt es für zweifelhaft, daß die Guttaharze Hexanringe ent-
e Gutta, ebenso wie der Kautschuk, ein olefinisches Poly-
Außerdem weist Vf. darauf hin, daß die von Tschirch
ormulierungen nicht als Oxypolyterpene aufgefaßt werden
sie ätherartige Kondensationsprodd. von Terpenalkoholen
Zur Lösung der Frage nach der Natur der Prodd. der
n des Kautschuks und der Guttapercha empfiehlt Vf. das
Harze des *Pontianak* (= Dead Borneo, Besk). Pontianak
0 Proz. Harzen und 30 Proz. Kautschuk, und es wird fest-
die Beziehungen dieser Substanzen ähnlich sind wie die
rze zur Gutta. Eine aus den Pontianakharzen isolierte
$_0O_2$, Smp. 161°, gibt in Chlf.-Lsg. dieselbe H_2SO_4-Rk. wie
. *Stlm.*

lexander. Sauerstoffhaltige Kautschukarten [5]). — Nach
ollen *Pontianak* und *Guayrulekautschuk* stark O-haltige

7, 3440—3443. — [2]) Arch. Pharm. 241, 481; JB. f. 1903, S. 1534.
eitung Dresden 18, 342—343; Ref. Chem. Centr. 75, I. 517—518.
Pharm. 241, 481; JB. f. 1903, S. 1534. — [5]) Gummizeitung
867—869; Ref. Chem. Centr. 75, II, 705—706. — [6]) Gummi-
en 18, 461; dieser JB., S. 1784.

Verbb. enthalten, die in bezug auf ihre Löslichkeitsverh chemisches Verhalten eine überraschende Ähnlichkeit n aufweisen. Vf. hat diese Angaben Webers nicht bes *Pontianak* enthält in wasserfreiem Zustande 80 Proz. a teile. Die Hauptmenge davon bildet eine in Aceton v $C_{25}H_{40}O(C_{50}H_{80}O_2)$, Smp. 161°. In geringer Menge is ll., nicht analysenrein erhaltene Verb. zugegen. Die in teile, die für O-haltige Kautschukarten in Frage kommen Lösen in Chlf. und Fällen mit A. gereinigt und gaben mit $C_{10}H_{16}$ genügend übereinstimmende Zahlen. Auch tionsprod. zeigte die normale Zus. $C_{10}H_{16}N_2O_4$. — De *schuk*, aus einer mexikanischen Komposite gewonnen, en Reinkautschuk (nach der Weberschen NO_2-Methode). unl. Anteile wiesen nach der Reinigung gleichfalls die Im NO_2-Additionsprod. dagegen wurde mehr N gefunde malen Additionsprod. entspricht. Da das anormale Kautschuksorte gegen NO_2 die allgemeine Anwendbark schen Methode in Frage stellt, hält Vf. eine erneute U Einw. von NO_2 auf die verschiedenen Kautschuksorten

Wilton G. Berry. Identifizierung von Guttaperc Gummisorten mit Hilfe ihrer Harze [1]). — Zur Identifizie *percha* und anderen *Gummisorten* empfiehlt Vf., mit A extrahieren und deren Säure- und Verseifungszahl zu b Reihe Beleganalysen werden mitgeteilt.

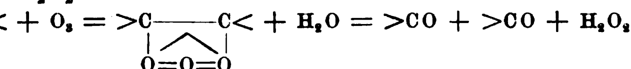
C. Harries. Zur Kenntnis der Kautschukarten suchung von Latexarten in Sizilien [2]). — Vf. hat den von *Ficus magnolooides Borci* und *Ficus elastica* am U zilien) untersucht, um die Frage, in welcher Form de Safte der Kautschuk liefernden Bäume enthalten ist, ei perimentellen Prüfung zu unterziehen. 300 ccm dün von *Ficus magnol. Borci* wurden mit Ä. extrahiert; der in Ä. l., die dunkel gefärbte wäss. Fl. enthält einen reduz Der äth. Auszug, durch Filtration von schleimigen Be weiß) getrennt, bildet eine hellgelbe Fl., welche nach des Ä. einen hellgelben, beim Stehen teilweise kristall hinterließ. Der kristallisierte, sauerstoffhaltige Körper durch wiederholtes Behandeln des Öles mit wenig Ä. e zurückbleibende plastische weiße Masse durch wiederho und Fällen mit A. rein von der Zus. des gereinigten erhalten. Bei dieser Operation wurde konstatiert, daß in Ä. merklich abnimmt, je freier die Substanz von s Verbb. wird. Wenn man ferner den äth. Latexauszug Ameisensäure (nach Weber [3]) versetzt, so bemerkt man scheidung einer weißen koagulierten Masse, die jedoch und erst durch öftere Wiederholung dieser Manipulati verliert. *Kautschuknitrosit*, $C_{10}H_{15}N_3O_7$, Smp. 158 bis 1

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 529—530. — [2]) Ber. 37, 3842- 36, 3108 ff.; JB. f. 1903, S. 1533.

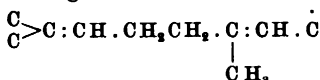
elastica ist fast vollständig in Ä. l. und enthält nur 50 Proz. rende, sauerstoffhaltige Substanz. *Nitrosit*, $C_{10}H_{15}N_3O_7$, Smp. 1°. — Die sauerstoffhaltigen kristallisierten Verbb. sind *alban*-dd. *Sauerstoffkörper aus Ficus magnol. Borci*, $(C_{10}H_{16}O)_3$, tchen aus verd. A., Smp. 115°, unl. in W. und verd. Alkalien, 446,2 in Bzl.-Lsg., berechnet für $(C_{10}H_{16}O)_3$ 456. *Sauer-aus Ficus elastica*, $(C_{16}H_{16}O)_2$, Smp. 195°, aus verd. Methyl-ol.-Gew. 337,5 in Bzl.-Lsg., berechnet für $(C_{10}H_{16}O)_2$ 337,5. t aus seinen Untersuchungen, daß der Kautschuk in der einer Form vorkommt, die sich in ihren Löslichkeitsverhält- technischen Kautschuk unterscheidet, im übrigen aber auf h hohes Mol. schließen läßt, jedenfalls nicht die Eigenschaften atischen *Diterpens* besitzt, da ein solches sich im Vakuum eifende Zers. destillieren lassen müßte, was nicht der Fall ist.

Stlm.

rries. Über den Abbau des Parakautschuks mittels Ozon[1]). ermanganat gegenüber, das in der Terpenchemie zur Auf-gesättigter Verbb. mit vielem Erfolg angewendet wurde, er-*Parakautschuk* sehr beständig, anscheinend wird er dadurch merisiert. Auch die Nitrosite setzen ihrem weiteren Abbau eiten entgegen. Ein einwandfreier Abbau des Kautschuk- in der Oxydationswirkung des *Ozons* gefunden. In früheren gen[2]) hat Vf. gezeigt, daß ungesättigte Verbb. Ozon anzulagern unter Bildung von *Ozoniden*, die mit W. in Aldehyde, bzw. d H_2O_2 zerfallen:



man eine Lsg. von Kautschuk in Chlf. mit Ozon, so hinter- dem Verdunsten des Chlf. eine glasige Verb., $C_{10}H_{16}O_6$, ll. gester, Eisessig, Bzl., unl. in P. Ä., Mol.-Best. 526, in der das *Kautschuks* vorliegt. Wird diese Verb. mit W. zerlegt, so wäss. Lsg. die für *Lävulinaldehyd* und *Succinaldehyd* typi- und enthält H_2O_2. Wird weiter gekocht, bis die H_2O_2-Rk. et, d. h. das H_2O_2 die primär gebildeten Aldehyde zu Säuren at, und darauf das Rk.-Prod. mit Wasserdampf destilliert, Destillat *Lävulinaldehyd*, Phenylhydrazon, Smp. 197°, und hweisbar. Aus dem Rückstand wurden 70 Proz. der Theorie *re*, $C_5H_8O_3$, Sdp.$_{10}$ 140 bis 150°, Phenylhydrazon, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, und geringe Mengen einer bisher nicht identifizierten *Bern*-Smp. 195°, isoliert. Daraus ist mit Sicherheit auf folgende r Doppelbindungen im Kautschukmol. zu schließen.



plex besteht im Ozonidmol. zwei- oder dreimal nebeneinander. ftlich mit K. Langheld beobachtete Vf., daß die Ozonide isch wirksame Strahlen aussenden. *Stlm.*

37, 2708—2711. — [2]) Daselbst, S. 839, 842, 845.

Rudolf Ditmar. Über eine Aufspaltung des moleküls und Umwandlung in einen cyklischen Kohl Vf. hat das Einwirkungsprod. von HNO_3 auf Kauts einer näheren Untersuchung unterzogen. Zur Darst. 5 g reinen fein gepulverten Parakautschuks mit 37 ccm HNO_3 übergossen und im Moment der Einw. mit k Nach Entfernung etwa vorhandener Verunreinigung tionsprod. in 2 l W. gegossen, der Niederschlag gut im Exsiccator getrocknet. Der Körper ist l. in Eis Chinolin, woraus er mit Ä. ausfällt. Bei Wiederhole Fällens nimmt die Löslichkeit ab, wahrscheinlich inf sation. Versuche, den Körper mit Na und Methylalkoh zu einem *Methylester*, $[C_9H_{11}N_2O_4]CO.OCH_3$, granat Methylalkohol, unl. in Ä., schm. nicht bei 270°. HNO_3-Reaktionsprod. mit Essigsäureanhydrid er $[C_9H_{11}N_2N_2O_4]CO.(CH_3COO)$, orangerotes Pulver, und Aceton; mit Ä. fällbar. Bei der Verseifung erhä Verbb. den Ausgangskörper in gelben Flocken zurück. der Nitrogruppen wurde der Körper 6 bis 8 Stdn. m im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Aus dem Befund der Körper zwei NO_2-Gruppen besitzt. Vf. hält das prod. für eine 5, 6- oder 3, 6- (?) Dinitrodihydrocumins den Zusammenhang hin zwischen Kautschuk und Iso Pinen, Pinen und Cuminsäure.

Rudolf Ditmar. Der pyrogene Zerfall des Ka und neuere Studien über die Produkte der trocken Kautschuks[2]). — Vf. gibt einen ausführlichen geschic über die bisherigen Untersuchungen des pyrogenen schuks. Die Bildung der verschiedenen Kohlenwass fache des Grundkörpers C_5H_8 sind, erklärt Vf. dur anfänglichen Entpolymerisierung zu aliphatischen Te folgender Polymerisierung und bezweifelt nach den rungen, daß es gelingen wird, den Zerfall des Kauts phatischen Terpenen festzuhalten.

Rudolf Ditmar. Zur Chemie des Kautschuks lationsprodukte[3]). — Nach Wallach[4]) reagieren nic sondern auch viele Sesquiterpene mit konz. HNO_3 u sauren in W. unl. Verb. $C_{10}H_{12}N_2O_7$. Vf. hält die 5, 6-Dinitro-2, 3-dihydrocuminsäure oder 3, 6-Dinitro- säure und glaubt, daß die „Salpetersäurerk.“ chara Sesqui-, Di- und Polyterpene ist. Um dies zu doku die einzelnen Fraktionen der trockenen Dest. des K Verhalten gegen HNO_3 untersucht. Fraktion I, Sd pren), und Fraktion II, Sdp. 70 bis 150°, gaben d Fraktion III, Sdp. 150 bis 200° (Dipenten), und Fra bis 300° (Heven), ebenfalls neben geringen Meng

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 113, 88—98; Monatsh. Chem
[2]) Gummizeitung Dresden 18, 1013—1016; Ref. Chem. Cent
— [3]) Ber. 37, 2430—2434. — [4]) Ann. Chem. 238, 87; JB

', Sdp. über 300°, nur die Nitroverb. Konzentrierte und HNO_3 reagieren gleich; nur färbt konz. Säure die Fraktionen ·ot. Löst man Parakautschuk in Chlf., Eisessig oder Essig- fügt einen Tropfen konz. H_2SO_4 hinzu, so bildet sich eine irbung, welche von einem Oxydationsvorgang herrührt (SO_2-)ie gleiche Farbenrk. geben sämtliche Fraktionen des Kaut- llates. *Stlm.*

Otto Weber. Über das Verhalten des Kautschuks gegen — Metalle wirken direkt nicht auf Kautschuk ein, beeinflussen ‹kk. des Kautschuks mit Schwefel (Vulkanisieren) und Sauer- törung). Die Einw. der Metalle besteht in beiden Fällen in tionssteigerung, und zwar um so energischer, je größer die es betreffenden Metalles zu O und S ist. Bei der Herstellung chukartikeln kommt praktisch nur die Reaktionssteigerung ition in Betracht, da an den Stellen, wo sich Kautschuk in ıit Metallen befindet, der Zutritt von O ausgeschlossen ist. Addition wirken As, Sb, Pb, Cu, Ag am energischsten, Sn, in geringerem Grade, Au und Pt gar nicht. Die Haftintensität isierten Kautschuks auf glatten Metallflächen entspricht eben- ffinität des betreffenden Metalles zum S, wahrscheinlich infolge ewisser Metallsulfide, die sich bei der Vulkanisationstempe- dem Kautschuk vereinigen. Vf. empfiehlt deshalb, Eisen- und n, die mit Kautschuk in feste Bindung gebracht werden sollen, : Sb (oder Cu) zu überziehen. Dies geschieht am besten i- bis dreimaliges Bestreichen der entfetteten und bei hoher r getrockneten Metallfläche mit einer 3%igen mit Weinsäure arheit versetzten $SbCl_3$-Lsg. *Stlm.*

Otto Weber. Schwefel in Kautschukwaren [2]). — Nach ıngen Moissans [3]) oxydiert sich Schwefel schon bei gewöhn- peratur langsam an der Luft zu H_2SO_4. Der schädigende r in geringer Menge vorhandenen H_2SO_4 auf Kautschukwaren dann nicht paralysiert, wenn den Gummimischungen alkali- ungen zugefügt werden, weil die Mischung mit Schwefel keine innige ist. Um Schwefel zu erhalten, der auch beim Lagern ange seine neutrale (bzw. alkalische) Rk. behält, empfiehlt Vf., mit 3 bis 4 Proz. Ätzkalk in einer Rolltrommel äußerst fein len. *Stlm.*

ıulze. Bleiglätte und Vulkanisation [4]). — Zusatz von Bleiglätte orten übt einen günstigen Einfluß auf den Vulkanisatiosprozeß so erhaltenen Prodd. zeichnen sich durch größere Festigkeit zität aus. Die Wirkung der Bleiglätte läßt sich nicht allein Dichte und der dadurch veranlaßten geringeren Verdünnung huks erklären. Vielmehr wirken PbO und das daraus ent- 'bS als Wärmeüberträger beschleunigend auf die Rk. Auch Harze des Kautschuks mit PbO Bleiseifen, die die Masse

ımizeitung Dresden 18, 255—256; Ref. Chem. Centr. 75, I, 375—376. nizeitung Dresden 18, 343; Ref. Chem. Centr. 75, 551—552. — end. 137, 547; JB. f. 1903, S. 330. — [4]) Gummizeitung Dresden 1; Ref. Chem. Centr. 75, II, 377.

günstiger beeinflussen wie die analogen Mg- und
kommt die Fähigkeit der Bleiglätte, überschüs
nehmen, in Betracht.

Fritz Frank. Der Vulkanisationskoëffizie
den Vulkanisationskoëffizienten folgendermaßen
koëffizient bezeichnet diejenige Menge Schwefel
teilen, die mit 100 absoluten Gewichtsteilen rei
in chemische Bindung getreten ist.

Albert Edward Jens Voldemar Joh
Kopenhagen. Verfahren zum Entvulkanisieren
percha u. dgl. [D. R.-P. Nr. 150 271] [2]). — De
Temperaturen über 100° mit Sulfiten unter Druc

W. Esch. Zur Berechnung von Kautsc
weist auf die Notwendigkeit einer entsprechend
Kautschukberechnung hin, wie sie von Henr
geschlagen ist.

G. Fendler. Untersuchung des Rohkaut
folgende Methode zur gleichzeitigen Bestimmun
Harz und Verunreinigungen in Rohkautschuk a
W. durch Trocknen des fein zerschnittenen Dur
H_2SO_4 bestimmt. Sodann übergießt man 2 g des
in einem 100 ccm-Kölbchen mit P. Ä., läßt unter
höchstens 24 Stdn. stehen und filtriert durch ein m
Allihnsches Röhrchen, wobei 50 ccm Filtrat
werden. Durch Wägen des gut ausgewasche
Röhrchens wird die Menge der in 2 g enthaltenen
bestimmt. Das 50 ccm-Filtrat wird in ein 200
mit 10 ccm P. Ä. nachgespült und unter Umsch
solutem A. versetzt. Das P. Ä.-A.-Gemisch wi
Klumpen zusammengeballten Reinkautschuk abg
kautschuk nach dem Auswaschen mit A. in dem
und gewogen. Die Gewichtszunahme gibt die i
kautschuk enthaltene Menge Reinkautschuk an.
Harzgehaltes wird das P. Ä.-A.-Gemisch aus ei
abdestilliert und der Rückstand getrocknet und ge
zunahme des Kolbens gibt die in 1 g trockenem
tene Menge Harz an.

G. Fendler. Über die neueren Methode
suchung, speziell in ihrer Anwendung auf Roh
bei der Untersuchung einer Reihe von Rohkauts
eigenen [7]), nach der Harriesschen [8]) und nach d
Methode zu folgenden Resultaten gekommen:
Harries und Weber liefern untereinander überei

---

[1]) Gummizeitung Dresden 18, 1045—1046; Ref. C
— [2]) Patentbl. 25, 724. — [3]) Chemikerzeit. 28, 664—6
Chem. 1897, Heft 3; JB. f. 1897, S. 2299. — [5]) Ber.
208—214; Ref. Chem. Centr. 75, II, 266. — [6]) Ber.
215—238; Ref. Chem. Centr. 75, II, 266—267. —
[8]) Ber. 34, 2991; 35, 3256, 4429; 36, 1937; JB. f.
35, 1947; 36, 3103; JB. f. 1903, S. 1533.

ukgehalt des Rohkautschuks. 2. Die Harriessche Methode Vf. angegebenen Modifikation ist wegen ihrer Einfachheit schen vorzuziehen. 3. Die Harriessche und Webersche fern bei manchen Kautschuksorten zu hohe Werte für den ehalt. 4. Die nach diesen beiden Methoden gefundenen die Verunreinigungen sind unzutreffend. 5. Die Alkohol-. vorst. Ref.) liefert für Rohkautschuk brauchbare Resultate lt sich ihrer Einfachheit wegen zur Analyse des Rohkaut-s Harriessche Nitrosit *c* und das Webersche N_2O_4-Prod. vielfacher Beziehung zueinander zu stehen. *Stlm.*

ndler. Über das Verhalten des Kautschuks gegen einige el und über Rohkautschukuntersuchung[1]). — Veranlaßt eobachtung, daß bei einigen Kautschuksorten ein Teil beim Ä. in stark gequollenem Zustande zurückblieb, der nach der ditionsmethode in einem Falle als Kautschuk mit bestimmt inem anderen Falle jedoch nicht, wurde in einer Reihe von das Verhalten verschiedener Kautschuksorten gegen Ä., P. Ä. Fällen auch gegen Chlf. und CS_2) untersucht: 3 g fein ge-Kautschuk wurden mit 97 g Lösungsmittel in verschlossener lasche etwa drei Tage lang unter häufigem Umschütteln ssen. Ein gewogener Teil der durch Glaswolle filtrierten wurde mit 60 ccm absolutem A. versetzt, die Fl. abgegossen, Kautschuk mit A. geknetet, getrocknet und gewogen. Der gsrückstand des Lösungsmittels ergibt den Harzgehalt. Aus en geht hervor, daß keine der untersuchten Proben (26 Sorten) t unl. ist. Die diesbezüglichen Angaben C. O. Webers[2]) ch unrichtig. In den meisten Fällen war die Lösungsfähig- dieselbe oder nahezu dieselbe wie die von P. Ä. und Bzl., *ph*, ist die Löslichkeit in Ä. größer als in P. Ä. Bei der Lsg. uks in Bzl. blieben in vier Fällen größere Mengen eines Anteils ungelöst zurück. Bei zwei Fällen war in Chlf. in Bzl. Zwischen Bzl. und CS_2 bestand kein Unterschied. nen unl. Anteile sind bei den verschiedenen Kautschuksorten licher Natur, in manchen Fällen bestehen sie aus O-haltigen, aus höher polymerisierten Verbb. Nach Gladstone und t die bei der Koagulation angewandte Hitze von Einfluß auf eit des Kautschuks. Insbesondere übt auch der SO_2-Gehalt ase (aus verbrennenden Nüssen der Urukuripalme) bei der des Parakautschuks einen ungünstigen Einfluß auf dessen aus. Nach Versuchen des Vfs. erstarren Lsgg. von Kaut- Ä. beim Einleiten von SO_2 sofort gallertartig. — Versuche rhalten der O-haltigen Verbb. bei der Harriesschen Nitrosit-gaben, daß diese als Kautschuk mit bestimmt werden, so-ch in ihrem äußeren Verhalten kautschukartige Beschaffen- Für die orientierende Untersuchung empfiehlt Vf., die in P. Ä. und den Harzgehalt festzustellen. Löst sich der hierbei nicht vollständig, so wird nachträglich die Menge

---

mizeitung Dresden 18, 41—45; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1672.
6, 3111; JB. f. 1903, S. 1533.

des in Bzl. Löslichen, dessen O-Gehalt, sowie
standes bestimmt. Die Nitrositmethode ist b
großer Vorsicht aufzunehmen, bei vulkanisierten
jedoch nach Ansicht des Vfs. am Platze.

Pontio. Die Handelsanalyse von Kautsch
die bei der Analyse von Kautschukwaren in Bet
in vier nach dem Lösungsmittel benannte Grup
des absoluten Alkohols umfaßt freien Schwefel,
stanzen; 2. Gruppe der alkoh. Lauge: Faktis und
Schwefel; 3. Gruppe des Lavendelölacetons:
Stoffe; 4. Gruppe des Benzins: Gummi, mit diesen
Mineralsubstanzen und freien Kohlenstoff. Gru
successives sechsstündiges Auskochen von je 0,5
stanz in dem vom Vf. [2]) beschriebenen Kolonn
der Gewichtsdifferenz ermittelt. Zur Bestimmu
neue Proben zunächst in gewogenen Filtern m
mitteln behandelt und darauf mit einem Gem
und 15 Proz. Bzl. 12 Stdn. ausgekocht, bei 115°
Der Gewichtsverlust abzüglich der ersten drei G
mit diesem verbundenen Schwefel an. Auf dem I
salze, freier Kohlenstoff und pflanzliche Frag
Probe Kohle und HgS, so kann die Bestimmu
durch direkte Veraschung erfolgen. Zur Bestimm
digeriert man 2 g Substanz mit 250 ccm abso
Schwefel nach dem Verdunsten des A. und
Den mit Faktis verbundenen Schwefel extrahiert
Lauge und bestimmt ihn in gleicher Weise.
Schwefels der Mineralsubstanz verwendet man
zogene Masse. Zur Bestimmung des Gesamts
Tiegel 1 g Substanz mit gleichen Teilen MnO_2
Differenz der letzten und der drei ersten Bestim
Vulkanisationsschwefel. Das W. wird durch
CO_2-Strom bestimmt. Das Paraffin erkennt ma
alkoh. Auszuges gegen H_2SO_4, die das Paraffin

Carl Otto Weber. Eine neue Methode
— Nach allgemeinen Bemerkungen über die Kaut
Vf. seine an anderer Stelle bereits veröffentlicht
entwickelt durch Erhitzen von $Pb(NO_3)_2$. Als
ein 250 ccm-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfe
Röhren zum Ein- und Ausleiten des N_2O_4 emp
des Dinitrokautschuks im Leuchtgasstrom und V
Wägeglas, in dessen Stopfen ebenfalls je ein G
rohr eingeschmolzen ist. Die Methode ist für
wendbar, aber nicht für Hartgummiwaren.

Carl Otto Weber. Über die Methode z
Kautschuks [4]). — Nach A. Schneider kann de

---

[1]) Revue générale de chimie pure et appl. 7,
75, I, 973—974. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 7,
Dresden 18, 339—341; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1
Dresden 18, 461; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1462—1

fraktionierte Fällung einer 60° warmen Chlf.-Lsg. mit be-
engen absolutem A. ermittelt werden. Aus dem Prozent-
einzelnen Fällungen (α-, β- und γ-Kautschuk) sowie dem
lkoh.- bzw. acetonl. Harz soll sich der technische Wert der
autschuksorten ergeben. Vf. hat nach dieser Methode bei
typischer Kautschuksorten gute Resultate erzielt, bei stark
Sorten führt die Methode jedoch zu trügerischen Schlüssen,
Wertbest. neuer Kautschuksorten nach dieser Methode ohne
ht angängig ist. *Stlm.*

)ieterich. Zur Wertbestimmung der Kautschuksorten [1]).
Harries angegebene Nitrositmethode zur quantitativen
des Kautschuks hat Vf. an einer sehr großen Anzahl
uster verschiedener Provenienz geprüft und ist dabei zu
t gekommen, daß die Methode unter sich übereinstimmende
nd daß bei ganz reinen Kautschuksorten (Patentgummi u. dgl.),
ast 100 Proz. Reinkautschuk vorhanden sein müssen, die
hen Werte beinahe 100 Proz. erreichen, während nach der
le von Weber zu hohe Werte (zum Teil über 100 Proz.)
urden. Die Nitrositmethode wurde nach folgender Vorschrift
Eine Lsg. von 1 g Kautschuk in 100 ccm Bzl. wird mit
regas (aus Stärke, arseniger Säure und HNO_3) gesättigt.
f einiger Stunden wird der entstandene Niederschlag auf
nes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Etwa in
elöst bleibender Niederschlag wird in Abrechnung gebracht.
itrositmenge berechnet sich nach folgender Gleichung der
$C_{10}H_{15}N_3O_7 : C_{10}H_{16} =$ gefund. Nitrosit : x. *Stlm.*

ch und A. Chwolles. Über Kautschuk und Guttapercha-
— Vff. kommen auf Grund zahlreicher Analysen von Kaut-
m Ergebnis, daß die Harriessche Nitritmethode keine ein-
Resultate liefert, und schließen sich damit dem Urteil
) an im Gegensatz zu den Beobachtungen Dieterichs [4]).
dies darauf zurück, daß die gereinigte Kautschuksubstanz
kende Mengen O-haltiger Verbb. enthält, die nach der Nitrit-
Kautschuk mit bestimmt werden. Vff. fanden bei einer
ge frischer Kautschukproben in der im Vakuum getrockneten
urchschnittlich 1,9 Proz. Harz und 5 Proz. (± 2 Proz.)
tanz; in lebhaft getrockneter Substanz 2,9 Proz. Harz.
die Analyse von Kautschuk und Guttapercha noch nicht im-
der Praxis gewisse physikalische Prüfungen und fabrikato-
ersuche entbehrlich zu machen. *Stlm.*

ch. Die Schwefelbestimmung in Kautschukwaren [5]). — Vf.
nige neuere Methoden zur Schwefelbestimmung in Kaut-
. Die von Henriques stammende Methode — Behandeln
und nachfolgender Schmelze mit Sodasalpeter — liefert
ate, erfordert allerdings geübtes und vorsichtiges Arbeiten,

---

ikerzeit. 28, 974—977. — [2]) Daselbst, S. 1195—1196. — [3]) Gummi-
den 18, 41; dieser JB., S. 1783. — [4]) Chemikerzeit. 28, 974;
ngehende Referat. — [5]) Chemikerzeit. 28, 200.

da leicht Verpuffung eintritt. Die von P. Al
Schwefelbestimmung nach Carius hält Vf. in
brauchbar, da der als Sulfat vorhandene Schw
gar nicht mit bestimmt wird. Bei Ggw. von
$PbSO_4$, $CaSO_4$ usw. muß nachträglich noch mi
werden. Die von Eschka-Pfeiffer[2]) angeg
MgO und Na_2CO_3 ist gut und bequem. Ebenso
sche Rapidschwefelbestimmungsverfahren durch
in vielen Fällen gute Resultate, nötigenfalls mu
geschlossen werden.

Paul Alexander. Schwefelbestimmunge
— Vf. wendet sich gegen Kritiken W. Eschs[4])
lichungen des Vf. und weist insbesondere die
unbegründet zurück, daß die S-Bestimmungsme
Kautschukwaren unzuverlässige Resultate lief
S-Bestimmungen die von Pennock und Mor
metrische Methode, die besonders bei dem W
durchaus befriedigende Resultate liefert.

W. Esch. Nochmals Schwefelbestimmunge
— Aus einer Bemerkung Alexanders in seine
vorstehendes Referat) folgert Vf., daß Alexanc
nach Carius inkorrekt ausführt, da er die s
verdampfe.

Paul Alexander. Über die Webersche M
stimmung des Kautschuks in Kautschukwaren u
Bei der Nachprüfung der Weberschen[8]) Metho
Kautschuks hat Vf. gefunden, daß sie in vielen F
tate liefert, insbesondere bei der Analyse regene
komplizierteren Gummimischungen erfordert die
kann aber bei weich vulkanisierten Prodd. gute
Mineralgehalt der Kautschukware wird nach W
richtig gefunden, sondern muß durch direkte
werden. Besonders gute Resultate liefert die W
Bestimmung des Vulkanisationskoëffizienten, d
Wege überhaupt nicht zu ermitteln ist. Zum S
führungen Eschs[9]) als unbegründet zurück.

W. Esch. Bestimmung des Schwefels in
Polemik gegen die Ausführungen und Veröffentlic

P. Alexander. Bestimmung des Schwefels
— Polemik gegen W. Eschs Ausführungen.

---

[1]) Gummizeitung Dresden 17, 113. — [2]) C
[3]) Gummizeitung Dresden 18, 729—730; Ref. Chem
[4]) Chemikerzeit. 28, 200, 664; vgl. vorstehendes Re
Soc. J. 25, 1265; JB. f. 1903, S. 446. — [6]) Gummi
Ref. Chem. Centr. 75, II, 365. — [7]) Gummizeitun
Ref. Chem. Centr. 75, II, 365—366. — [8]) Ber. 36,
— [9]) Vgl. das vorige Referat. — [10]) Gummizeitun
Ref. Chem. Centr. 75, II, 1068. — [11]) Gummizeitung
Ref. Chem. Centr. 75, II, 1068.

irschsohn. Beiträge zur Unterscheidung einiger Gummi-
Handels[1]). — Vf. hat verschiedene Gummisorten hinsichtlich
hkeit in Essigsäure (60 Proz., 80 Proz.), A. (60 Proz., 30 Proz.)
prüft und das Verhalten solcher Lsgg. gegen verschiedene
ermittelt. Berücksichtigt sind bei dieser Untersuchung
ımmisorten: Aden-, Acajou-, ägyptisches, Amrad-, arabisches,
es, Bombay-, Cap-, Embavi-, Gedda-, Gheziereh-, Halebi-,
Mogador-, ostindisches, persisches, Senegal-Gummi. *Tr.*

Harze.

igel. Über die Löslichkeit einiger Harzbalsame in gewissen
teln unter Bezugnahme auf die Vorschriften des D. A. B. IV[2]).
erf. liegen im D. A. B. nicht bloß unrichtige Angaben in
Löslichkeit des Perubalsams, sondern auch anderer Harz-
r. Kopaivabalsam, Tolubalsam und Storax zeigen in dieser
Unrichtigkeiten, auf die bei einer Neuausgabe des D. A. B.
zu nehmen ist. *Kopaivabalsam* löst sich nach Versuchen des
is 2 Tln. seines Vol. Petroleumbenzin klar auf, trübt sich
veiteren Petroleumbenzinzusatz meist unter Flockenbildung.
x wäre künftig als Prüfung vorzuschreiben, daß das alkoh.
wa zu $^2/_3$ in Petroleumbenzin l. ist. Beim *Tolubalsam* muß
rift dahin abgeändert werden, daß dieser Balsam sich etwa
s Gew. in CS_2 löse. *Tr.*

. Panchaud. Über die Wertbestimmung von Gummiharzen,
d Balsamen[3]). — Vf. hat die von K. Dieterich zu diesem
geschlagenen Methoden durchgearbeit und hat genauere An-
zug auf Mengenverhältnisse von Lösungs- und Verdünnungs-
vie Indikatormenge gegeben. Es handelt sich hierbei um die
g der Säure-, Verseifungs- und Esterzahl im *Kopaivabalsam*
, sowie um Bestimmung der Säure-, Harz- und Gesamt-
zahl, sowie Gummizahl bei *Gutti.* Die Gummizahl ist die
on Gesamtverseifungszahl und Harzzahl. *Tr.*

kier. Studien über Lacke[4]). — Für technische Darst. der
mt das vom Vf. aufgestellte „Gesetz der begrenzten Auf-
n Betracht. Das Gesetz wird ausgedrückt durch die Formel

wobei s eine bestimmte Menge eines Lösungsmittels S bedeutet,

Menge c des Körpers C auflöst, i eine Menge eines Lösungs-
edeutet, das C nicht auflöst. Für jede Substanz, die in einem
, in einem anderen mit diesem mischbaren nicht, gibt es eine
ung, welche ein Minimum des zur Lsg. nötigen Lösungs-
hält; sinkt die Menge des letzteren unter diese Grenze, so
eidung ein. Auf Grund dieser Betrachtung teilt Vf. die Lacke
ollständige ($C + S$) und 2. in unvollständige ($C + S + i$).

---

m. Centr.-H. 45, 371—374, 389—399, 409—415, 433—437, 449—456
4. — [2]) Daselbst, S. 1—5. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem.
125—126. — [4]) Monit. scientif. 18, I, 413—421.

Vf. gibt zahlreiche technische Hinweise und A
schaften und Konstanten von Harzen und dere

A. Tschirch und L. Reutter. Untersuc
59. *Über einige in karthaginiensischen Sarkopha*
Vff. haben einige Harze untersucht, die von F
grabungen in der Nähe von Karthago in Sarko
waren und dort zum Einbalsamieren der Leichen
harz I aus dem bemalten Marmorsarkophag von
roch nach Terpentinöl und Thymol, war vollst
Aceton u. a., etwa zur Hälfte l. in Methyl- und
direkt 51,09, indirekt 50,30, Verseifungszahl
Aus der nach der üblichen Methode ausgefüh
zweifellos hervor, daß *Mastix* vorliegt. Allerdi
ein etwas höherer Kohlenstoffgehalt gefunden,
wahrscheinlich, daß die Harzkörper im Lauf
Veränderung erleiden. Das Gräberharz enth
Riechstoff (Thymol), der wahrscheinlich durch
riechenden Kräutern hineingebracht ist. *Gräb*
Sarkophag wie I war der oberflächlichen Schich
ein graubraunes Pulver, roch ebenfalls nach
Verseifungszahl 83,2. Die Untersuchung erg
30 Proz. Resen, davon 20 Proz. in A. l., 10 P
demnach kein Mastix vor, sondern entweder
oder ein Gemisch, vielleicht mit Koniferenharz.
Priester-Sarkophag 1903 bildete eine halbweich
allmählich fest und pulverisierbar wurde, Säu
zahl 50,9. Das Resen war l. in A. In 30 g Ha
Harzsäuren, 16 g Resen, 1,5 g ätherisches Öl,
Der geringe Säuregehalt und die Löslichkeit d
das Vorhandensein von Mastix und Konifere
Prod. besteht, war bisher nicht zu ermitteln.

A. Tschirch und L. Reutter. Untersuc
60. *Über das Caricari-Elemi* [2]). — Das auf
stellung in Berlin 1886 als *Caricari* bezeichnet
erhärtete, innen weiche grüne Masse, die, mikros
und durch sich als kristallinisch erwies. Da
und Citronen, löste sich in Ä., CS_2, Chlf. un
Essigäther, Bzl., Aceton fast vollständig, nur z
und Äthylalkohol, Säurezahl direkt 27,0, ind
zahl kalt 57,5, heiß 61,3. Mit Ammoniumca
basische Säure (5 Proz.) *Isocarieleminsäur*
bis 76°, aus P. Ä., extrahiert. Mittels Sodals
1. *Carieleminsäure* (12 Proz.), $C_{38}H_{56}O_4$, Smp.
optisch-inaktiv, einbasisch, 2. *Carielemisäur*
Smp. 120°, aus P. Ä., ll. in A. und Ä., opt
Das *ätherische Öl* (3 Proz.) roch nach Dill, Ter
im Destillationswasser enthaltene *Bitterstoff* w
zu erhalten. Aus dem Destillationsrückstand

[1]) Arch. Pharm. 242, 111—117. — [2]) Daselb

.-A. *Amyrin* (3 Proz.), $C_{30}H_{50}O$, Smp. 175°, $[\alpha]_D + 90^{0}29'$ erhalten, das mit Hilfe der Benzoate in α-Amyrin, Smp. -Amyrin, Smp. 192°, getrennt wurde. Aus den Amyrin- wurde mit W. *Calieresen* (40 Proz.), $C_{24}H_{46}O_2$, Smp. 75 efällt, ll. in A., Ä., Aceton usw., optisch-inaktiv. Das Cari- rhält sich also ganz wie ein *Elemi* und ist in diese Gruppe *Stlm.*

hirch und O. Saal. Untersuchungen über die Sekrete. s *Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana* [1]). — Das Harz war von gelblich weißer Farbe, harter Konsistenz und ler weniger großen, in kaltem A. unl. Kristallen durchsetzt. in W., l. in Ä., heißem A., Essigäther, Chlf., Toluol, teilweise S_2, Methylalkohol, CCl_4, Säurezahl direkt 35,0, indirekt ungszahl kalt 61,6, heiß 64,4. Die durch Ausschütteln mit rbonatlsg. gewonnene Säure (10 Proz.), *α-Isocolelemisäure*, ar amorph und optisch-inaktiv. Durch Ausschütteln mit de *Coleleminsäure* (2 Proz.), $C_{39}H_{56}O_4$, Kristalle aus Methyl- ohol, Smp. 215°, erhalten, und *β-Isocolelemisäure* (8 Proz.), amorph, ll. in A. Beide Säuren waren optisch-inaktiv. n Colophonia-Elemi isolierte *Colamyrin* (25 bis 30 Proz.), np. 170°, wurde mit Hilfe der Benzoate in α-Colamyrin, und β-Colamyrin, Smp. 192°, zerlegt. Das *ätherische Öl* ch nach Fenchel, Dill und Citronenöl und siedete von °. Aus dem wässerigen Destillationsrückstande schied sich pfen eine geringe Menge eines *Bitterstoffes* und eines weißen, en Körpers, Smp. 136°, aus, der vielleicht identisch mit st. Der harzige Destillationsrückstand (30 bis 35 Proz.) Lösen in A. und Fällen mit HCl-haltigem W. in weißen *leleresen*, $(C_{15}H_{24}O)_n$, Smp. 75 bis 77°, erhalten; ll. in A., . *Stlm.*

hirch und O. Saal. Untersuchungen über die Sekrete. *ne Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe* [3]). — Nach hungen von Tschirch und Cremer [4]) und Tschirch und nd Saal [5]) sind zu den echten Elemiarten nur solche Harze e charakterisiert sind durch das Vorhandensein von Amyrin, Resinolen gehörenden Körpers $C_{30}H_{50}O$, der als primärer nel $C_{29}H_{47}CH_2OH$ zu betrachten ist, dem ein Aldehyd, O, und eine Säure, $C_{29}H_{47}COOH$, entspricht. Neben diesem Elemis Harzsäuren, und zwar 1. die Gruppe der *Elemin-* e der *Elemisäuren*. Beide Gruppen gliedern sich in zwei ngen, die erstere in die Isoeleminsäure und Eleminsäure, die Isoelemisäure und Elemisäure. Der Eleminsäuregruppe Formel $C_{39}H_{56}O_4$ zu. Isoeleminsäuren können durch 1%ige rbonatlsg. ausgeschüttelt werden, sind amorph und schmelzen

Pharm. **242**, 348—352. — [2]) Daselbst **239**, 293. — [3]) Daselbst . — [4]) Daselbst **240**, 295. — [5]) Daselbst **242**, 117; dieser JB. Arch. Pharm. **241**, 149; JB. f. 1903, S. 1538; Arch. Pharm. . vorstehendes Referat.

bei 75°. Die Eleminsäuren werden durch 1 % ig
kristallisiert und schmelzen bei 215°. Der E
die Formel $C_{37}H_{56}O_4$ zu. Die Isoelemisäuren w
carbonat oder Sodalsg. gebunden, sind amorph
Die Elemisäuren werden durch Soda- oder Kali
kristallisierten schmelzen bei 215°, die amorp
System lassen sich nicht eingliedern die β-Man
säure, doch waren diese Säuren, da sie amorph s
rein dargestellt. Die für die Eleminsäuren a
nach neueren Untersuchungen auch für die Iso
eleminsäure zu, für die anfangs die Formel C_{40}
war. Die seither isolierten Säuren sind zum
sondern wohl auch identisch. Die Hauptmenge
die *Resene* aus, gegen Alkalien indifferente Körp
70 und 77° liegen, während die Elementaranalyse
voneinander zeigen; sie sind als Oxysesquiterp
aufzufassen.

W. Fahrion. Zur Kenntnis des Kolopho
der Hand des umfangreichen Literaturmateri
früheren Untersuchung nachzuweisen, daß d
phonium als Hauptbestandteil eine im P. Ä. l.
die zur Autoxydation neigt und dabei in in P.
im Gegensatz zu Tschirch und Studer[2]),
Kolophonium aus drei isomeren Säuren, $C_{19}H_{28}$
besteht, und die die Erscheinung, daß das Kolo
P. Ä. schwerer l. wird, durch die Annahme erkl
lagerung der β- und γ-Säure in die α-Säure st
in P. Ä. schwer l. ist und eine höhere Verseifun
liefert.

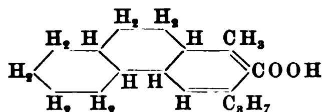
Karl Dietrich, Helfenberg. Zur Säurez
— Durch eine Bemerkung A. Tschirchs[4])
Kolophoniums veranlaßt, teilt Vf. mit, daß nach s
die Titration zur Säurezahlbestimmung imme
auszuführen ist.

C. Stiepel. Über die Destillation von
staub[6]). — Bei der Dest. von Kolophonium mi
der im Harz erhaltenen Säuren gerade erforde
(etwa 10 Proz. des Ansatzes) gingen über: a) V
b) Hauptfraktion (bis 250°) 60 Proz., c) Nachlau
Der Charakter des Destillates war gegenüber de
nicht wesentlich verändert. Der Vorzug der Z
daß die Zers. der Harzsäuren eine fast vollstän
von 5 Proz. Zinkstaub verlief die Dest. ebens
hatte höheren Säuregehalt.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 239—241. — [2]
JB. f. 1903, S. 1540. — [3]) Arch. Pharm. **242**, 25
dieser JB., S. 1793. — [5]) Karl Dietrich, Analy
[6]) Seifensiederzeit. **31**, 262—263; Ref. Chem. Centr.

s Hill Easterfield und George Bagley. Die Harz-Koniferen. I. *Die Konstitution der Abiëtinsäure* [1]). — Die der Koniferen besitzen folgende gemeinsame Eigenschaften: sich leicht in den überschmolzenen Zustand überführen dann zu einer glasigen Masse von nicht charakteristischem sind ungesättigte Verbb., absorbieren Luftsauerstoff be-geschmolzenen Zustande und bilden mit HNO_3 in Eisessig 3. Da sie sich nicht mit A. und HCl esterifizieren lassen, scheinlich in den beiden zur Carboxylgruppe orthoständigen bstituiert. 4. Beim Behandeln mit HJ liefern sie Kohlen- die den Diterpenen ähnlich sind. — Destilliert man Kolo-er vermindertem Druck (27 bis 35 mm), so entsteht Abiëtin-163 bis 165°; die von Bischoff und Nastvogel [2]) als Iso-hydrid angesprochene Verb., Smp. 61 bis 63°, ist amorphe In geringer Menge bildet sich ein Kohlenwasserstoff, H_{24}, Sdp.$_{18}$ 199 bis 200°, Sdp.$_{82}$ 247 bis 250°, Sdp.$_{760}$ 340 $^{19}_{19}$ 0,973, n_D^{20} 1,537, der identisch mit dem von Bischoff gel beobachteten „Kolophen" ist. Abiëten entsteht auch bei r Abiëtinsäure unter vermindertem Druck und beim Er-äure mit HJ auf 210 bis 230° unter Austritt von CO und Erhitzen des Abiëtens mit HJ und P auf 240° wird es zu *en*, $C_{18}H_{30}$, red., Sdp. 330 bis 340°, D. 0,933, n_D 1,522, ch identisch mit dem von Liebermann und Spiegel [3]) rhaltenen *Dodekahydroreten*. Destilliert man Abiëten mit Schwefel, so resultiert *Reten*, Smp. 97 bis 99°. Wird $^2/_3$ Gew.-Tln. Schwefel destilliert, so entsteht ein isomerer *stoff*, Smp. 86° (aus A.). Letzterer entsteht auch in geringer er Dest. von Reten mit Schwefel unter Atmosphärendruck. achtungen führen zu dem Schluß, daß Abiëten ein Deka-st und Abiëtinsäure eine *Dekahydroretencarbonsäure*, daher Annahme, daß die Isopropylgruppe in p-Stellung zur Carb-ich befindet, zu verwerfen wegen der schweren Esterifizier-wegen der Beobachtung Kelbes, daß Harzspiritus reich an und nur wenig p-Cymol enthält. Demnach ist *Abiëtinsäure* *romethylisopropylphenanthrencarbonsäure*,



Rimusäure ist wahrscheinlich *Oktohydrooxymethylphen-nsäure*, *Podocarpinsäure Oktohydrooxydimethylphenanthren-* und *Pimarsäure Dekahydrodimethylisopropylphenanthren-* *Stlm.*

schaft zur Verwertung der Boleyschen wasser-Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, G. m. b. H., in fahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender,

---

[1]) . Soc. J. 85, 1238—1249. — [2]) Ber. 23, 1921; JB. f. 1890, S. 2217. , 780; JB. f. 1889, S. 750; Ber. 13, 888; JB. f. 1880, S. 446.

wasserlöslicher ätherischer Öle. [D. R.-P. Nr. 1
Öle oder die in reiner Form abgeschiedenen v
derselben werden mit den nach Patent Nr.
Mineralöl-Harzölmischungen bei 50 bis 70° u
Druckluft vermischt, hierauf nochmals einem Dr
ausgesetzt und vorsichtig gekühlt.

Gesellschaft zur Verwertung der I
löslichen Mineralöle und Kohlenwassers
Berlin. Verfahren zur Herstellung leicht und
Harzöle. [D. R.-P. Nr. 148168][3]). — Man koc
überschüssiger Natronlauge durch direkten Dam
so lange mit Druckluft oder Ozon bei 95 bis 110

L. van Itallie und C. H. Niewland. Ü
Copaivabalsam[4]). — Vff. berichten über die allg
des *surinamischen Copaivabalsams* (von Copaifer
die Zus. des äth. Öles. Verschiedene Portione
schwach gelb bis gelbbraun gefärbt, von mehr ode
Konsistenz, D. 0,9066 bis 0,9611, Säurezahl
seifungszahl 25,2 bis 77,4, Gehalt an äth. Öl 4
vollständig l. in absolutem und 90%igem A.,
P.Ä., Ä. und CS_2. Beim Schütteln des Bals
scheidet sich äth. Öl an der Oberfläche ab, ohne
gefärbt wird. Die Acetanhydridlsg. des Balsams
Tropfens H_2SO_4 blau gefärbt. Das äth. Öl wird
aus dem Balsam durch Dest. mit Wasserdamp
Entfernung der Harzsäuren. Aus demselben wu
terpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$, Smp. 114 bis 115°, ll.
optisch-inaktiv. Die Acetylierung des A. mit E
Pyridin gelang nicht. Ein Chlorhydrat konnte
halten werden. Die flüssigen Anteile des ä
n_D^{15} — 10° 13′, Verseifungszahl 6,7, Acetylzahl 28,4
Teil bei 258 bis 262° und bestehen wahrscheinl
zweier Sesquiterpene, von denen das niedriger s
rechtsdrehend ist.

Edmund Weis. Über Ladanum[5]). — I
Einleitung wird über die Namenableitung und Ve
gesprochen. In dem chemischen Teile werden d
Harzes, die Isolierung eines Pflanzenwachses und
Harzes beschrieben. Letztere führte zu einer
den Fl., sowie zu einem teerigen Prod.

A. Tschirch und L. Reutter. Untersuchu
58. Über den Mastix[6]). — Der von Vff. unte
Handelssorte) war in W. unl., teilweise l. in Ter
und Äthylalkohol (zu 2/3), fast ganz l. in P.Ä.,

---

[1]) Patentbl. 25, 28. — [2]) Daselbst 22, 1478. —
[4]) Arch. Pharm. 242, 539—546; J. Pharm. Chim. [6] 2
Post 37, 277—280, 289—292. — [6]) Arch. Pharm. 2
L. Reutter, Dissertation, Bern 1903.

in Essigäther, Chlf., Ä., Xylol, Bzl., Toluol und Chloral-
zahl direkt 59,24, Säurezahl indirekt 58,9, Verseifungszahl
rseifungszahl heiß 83. Die Untersuchung wurde in der
durch successives Ausschütteln mit 1%iger Ammonium-
%iger Sodalsg. und 1%iger Kalilauge ausgeführt. Die
ncarbonat ausziehbaren Säuren (4 Proz.) ließen sich trennen
Pb-Acetat fällbare Säure, *α-Masticinsäure*, $C_{23}H_{36}O_4$, Pulver,
ganischen Solventien, Smp. 90 bis 91°, optisch-inaktiv;
ekt 141,07, indirekt 140,39, und eine mit Pb-Acetat nicht
re, *β-Masticinsäure*, Smp. 89,5 bis 90,5°, l. wie oben,
v. Beide Säuren sind einbasisch. Die mit Soda aus-
uren wurden ebenfalls mit Pb-Acetat getrennt. Aus dem
ag wurde durch Ansäuern ein Säuregemisch erhalten, das
lisation aus A. in eine in Nadeln kristallisierende ein-
(0,5 Proz.), *Masticolsäure*, $C_{23}H_{36}O_4$, Smp. 201°, ll. in den
ischen Lösungsmitteln, weniger l. in Äthyl-, Amyl- und
, unl. in W., Mol.-Gew. 372 (ber. 376), und eine ebenfalls
norphe Säure (20 Proz.), *α-Masticonsäure*, $C_{32}H_{48}O_4$, Smp.
l. wie oben, getrennt wurde. Das l. Pb-Salz lieferte eine
it der letzteren isomere Säure (18 Proz.), *β-Masticonsäure*,
°, amorph, l. wie die isomere Verb., optisch-inaktiv. Die mit
rbonat und Soda extrahierte äth. Lsg. des Mastix gab an
ichts mehr ab. Durch Wasserdampfdest. des Rückstandes
oz. eines hellgelben, campherartig riechenden *ätherischen*
Die wäss. Dest.-Fl. enthielt in geringer Menge einen
r die üblichen Rkk. mit $FeCl_3$, Pb-Acetat, Tannin usw.
est.-Rückstand ließ sich trennen in ein in A. l. Resen,
(30 Proz.), $C_{35}H_{56}O_4$, Smp. 74 bis 75°, amorph, optisch-
in das in A. unl. *β-Masticoresen* (20 Proz.), das nicht
erhalten werden konnte. In einer Anmerkung teilt
t, daß er nunmehr gleich Dietrich gefunden hat, daß die
ekt und indirekt beim Kolophonium übereinstimmende
, wenn darauf geachtet wird, daß bei gewöhnlicher Tem-
beitet wird und auch das Harz bei Zimmertemperatur
Stlm.

s und A. Biltz. Über die Bestandteile des weißen Peru-
Vff. isolierten aus dem weißen *Perubalsam* folgende Verbb.:
n, unl. in Ä. und verd. Alkalien, weiße amorphe Substanz,
30°, l. in Bzl., Chlf.; 2. eine in 5%iger Sodalsg. l. N-freie
aus A., Smp. 270° unter Zers.; 3. *Zimtsäure*; 4. eine durch
-Lauge ausziehbare Masse, *Myroxol*. In dem verseiften
n ferner nachgewiesen: *Zimtsäure*, *Zimtalkohol*, *Phenyl-
ol*, Urethan, Smp. 47 bis 48°, und ein zedernartig riechender
toff. Benzylalkohol und Peruviol, wichtige Bestandteile
Perubalsams, wurden nicht aufgefunden. *Stlm.*

quier. Untersuchungen über das Scammonin[2]). — Vf.
ei der Darst. des *Scammonins* erhaltenen Waschwässern das

r. österr. Apoth.-Ver. **42**, 943—947; Ref. Chem. Centr. **75**, II,
Pharm. Chim. [6] **20**, 148—151, 213—217.

Vorhandensein einer linksdrehenden tanninartig
Zuckers nach. Das aus der Wurzel gewonnene
weißes Pulver dar, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in
138 bis 140°, zers. sich gegen 280°, optische
α_D^{15} — 25,2°. Smp. des aus dem Harz gewonne
gefähr 130°. Bei der Hydrolyse des *Scammonins*
säuren erhält man Baldriansäure, eine reduzier
Scammonol oder *Scammonolsäure*, $C_{16}H_{30}O_3$. Be
Scammonins durch Kochen mit Alkali erhielt Vf.
äthylessigsäure, Methylcrotonsäure und *Scammons*
durch verd. Mineralsäuren in *Scammonol* und
Zucker gespalten wurde. Dieser Zucker ließ sich
baren und einen nicht kristallisierbaren trennen
eine Pentose, letzterer eine Methyltetrose zu sein.

A. Tschirch und O. Saal. Untersuchunge
62. Über Tacamahaca-Elemi[1]). — Unter dem Na
findet sich im Handel wie in den pharmakogno
eine große Anzahl Harze verschiedener Zusamme
zwei Gruppen einteilen: 1. solche mit kristallin
2. solche mit nur amorphen Bestandteilen. Zu
stallinischen Bestandteile wurde eine kleine Me
und mit kaltem A. übergossen, worin sich die
lösen, während eventuell vorhandene Kristalle u
einer Reihe von Harzen der ersten Gruppe, die sä
sind, wurde *Amyrin*, Smp. 170 bis 172°, isoliert.
dieser Harze sind angegeben: *Myrodendron amplex*
Bursera gummifera, Guadeloupe; *Calophyllum T*
Elaphrium tomentosum, Westindien und Südameri
sorten amorpher Natur sind von heller Farbe und
dem Olibanum und der Myrrhe. Beide Sorten sind
und arm an äth. Öl. Näher untersucht wurde e
von den Philippinen. Es war, von anorganisch
(15 Proz.) abgesehen, vollständig l. in A., Ä., E
Bzl., Toluol, zum Teil in kaltem A., P. Ä., CCl_4. S
indirekt 36,1, Verseifungszahl kalt 64,9, heiß 65,5
Säuren erfolgte nach der üblichen Methode. Mi
wurde eine amorphe Säure, *α-Isotacelemisäure* (5 P
120 bis 121°, extrahiert, die sich bei der Neutral
basisch verhielt, bei der Bestimmung der Verseifung
so hohe Werte lieferte, eine Tatsache, die auch Cr
elemisäure beobachtete. Mittels Sodalsg. wurden
A. wl., kristallisierte Säure, *Tacelemisäure* (2 Proz.),
und eine amorphe, in A. ll. Säure, *β-Isotacelemisäur*
Smp. 120°. Gegen KOH verhielten sich beide
α-Isotacelemisäure. Das *Tacamyrin* (30 bis 35
bei den Elemiarten isoliert, schmolz bei 170° un
der Benzoate in *α-Amyrin*, Smp. 181° (Benzoat,

[1]) Arch. Pharm. 242, 352—365.

myrin, Smp. 192° (Benzoat, Smp. 228 bis 229°), trennen. Mit oxydiert sich Amyrin in Eisessiglsg. zu *Amyrinsäure*, $C_{30}H_{48}O_2$, 6 bis 127°, wl. in kaltem A., ll. in Ä., Chlf., Bzl., Mol.-Best. as *ätherische Öl* (2 Proz.) erinnert im Geruch an die aus Elemi nen Öle und sd. in der Hauptsache bei 170 bis 175°. Aus den wässern der Harzsäuren wurde beim Eindampfen ein braun-*tterstoff* ($^1/_2$ Proz.) erhalten, der mit Pb-Acetat und Tannin eine ällung hervorrief und Fehlingsche Lsg. red. Aus den Mutter-ler Amyrine schied sich auf Zusatz von W. ein amorphes, in lösungsmitteln ll. *Resen* (30 bis 35 Proz.), *Taceleresen* $(C_{15}H_{24}O)_n$, °, aus. — Bei der Oxydation von Amyrin mit HNO_3 (D. 1,34) en *Oxalsäure* und *Pikrinsäure*; Taceleresen lieferte dabei nur *re.* Camphersäure und Camphoronsäure, deren Bildung von h und Conrady[1]) bei der Oxydation von Galbaresinotanol et war, entstanden nicht. *Stlm.*

Tschirch und O. Saal. Untersuchungen über die Sekrete. r das echte Tacamahac des Handels[2]). — Das von der Firma ed in Zofingen bezogene *Tacamahac*, über dessen botanische nung nichts zu erfahren war, stellte den zweiten Typus[3]) der el befindlichen Tacamahacsorten dar. Es zeigt bei der mikro-en Betrachtung keine kristallinischen Bestandteile, stellt haselnuß-elbe, durchsichtige Stücke dar, schm. bei 85 bis 87° und ist in chen Harzlösungsmitteln ll., Säurezahl direkt 8,4, indirekt 9,2, ngszahl kalt und heiß 36,4. Durch Ausschütteln der äth. Harz-Ammoniumcarbonat-Lsg. wurde eine amorphe einbasische Säure .), *Tacamahinsäure*, $C_{48}H_{72}O_2$, Smp. 95°, isoliert. Mit Na_2CO_3 ine ebenfalls einbasische Säure (0,5 Proz.), *Tacamaholsäure*, $_3$, Smp. 104 bis 106°, extrahiert. Bei der Dest. mit Wasserdampf 3 Proz. eines nach Campher und Terpentin riechenden *ätherischen* . 170 bis 175°, erhalten. In den Fällungswässern der Harzsäuren über den Harzkörpern stehenden W. der Dampfdest. war ein rsche Lsg. red. *Bitterstoff* nachweisbar, der mit Pb-Acetat und Niederschläge gab. Aus dem Harzrückstand, der Honig-nz zeigte und gegen Alkalien indifferent war, wurde durch Lösen d Fällen mit HCl-haltigem W. ein flockiger Niederschlag er-er durch Kristallisation aus verd. A. zerlegt wurde in *α-Tako-*) Proz.), $C_{21}H_{33}O$, Smp. 93 bis 95°, unl. in verd. A., und *β-Tako-*) Proz.), $C_{15}H_{25}O$, Smp. 82°, l. in verd. A. Bei der Lsg. des es in Ä. hinterblieb ein in Ä. unl. Teil, der mit W. eine trübe e Lsg. gibt, aus der, in A. gegossen, eine klebrige Masse (3 Proz.) die in allen Rkk. auf eine Gummiart hindeutete. Durch Fällen des Gummis mit A. wurde dasselbe als weißes, in W. ll. erhalten, in dessen Aschenrückstand 4,15 Proz. CaO nach-wurden. Nach dem Aschenbefund und den Rkk. lag eine dem en Gummi ähnliche Ca-Verb. vor. Um die Säure rein dar-, wurde die Gummilsg. mit HCl angesäuert und mit A. gefällt, ein weißes, aschefreies Pulver der Zus. $C_6H_{10}O_5$ erhalten

rch. Pharm. 232, 121; JB. f. 1894, S. 1802. — [2]) Arch. Pharm. 242, — [3]) Vgl. das vorige Referat.

wurde. Der echte Tacamahac des Handels ist de
durch einen hohen Resengehalt und das Vorhan
Er gehört nicht zur Elemigruppe, sondern ist vorl
gruppe der Resenharze, Abteilung *Burseraceenhar*

Theorie der Farbstoffe.
Teerfarbstoffe unbekannter Konstituti
vorkommende Farbstoffe. Theorie
Färberei. Druckerei. Bleic

Jules Schmidlin. Die Theorie der Farbstoff
Ausführungen folgendermaßen zusammen: Ein Fa
siert durch ein Mol., das eine exothermische (auxo
hält, die durch eine besondere Anordnung an ei
des Mol. die Bildung einer endothermischen (ch
hervorruft; diese letztere enthält aliphatische I
einem Teile des Mol. gestatten, unter dem Einflu
selben Periode wie die Lichtwellen zu schwingen.

Hans Bucherer. Die Teerfarbstoffe, mit
sichtigung der synthetischen Methoden[2]). — In
wesentlich als Leitfaden für Studierende gedacht
sichtlicher und systematischer Anordnung besproc
tung des Steinkohlenteers; 2. die Zwischenprod
Ohne die Farbstoffe im einzelnen aufzuführen, hat
und Untergruppe die Grundlagen der verschiedenen
zusammengestellt. Zum Schluß sind einige Seiten
bens und Druckens gewidmet.

Gronewald und Stommel in Elberfeld.
stellung benzin- und fettlöslicher Farbstoffe. [D.
— Man erhält *benzin- und fettlösliche Farbstoffe* d
scher Farbstoffe (Nigrosin, Fuchsin, Methylenblau,
soidin u. dgl.) bzw. deren Salze mit den nach Pa
hältlichen wasserhaltigen sauren ölsauren Salzen.

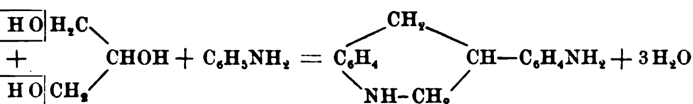
W. P. Atwood. Die Anwendung von Anili
mung von Anilinfarben[5]). — Anilin ist ein gut
basische Farbstoffe, löst aber nicht die gebräuchlic
Zucker, Salz usw.; diese bleiben bei der Extrakti
heißem Anilin ungelöst zurück und werden so bes

Ludwig Paul. Über eine neue sogenann
Läßt man auf fein gepulverte neutrale salzsaure S
zidin, Dimethylanilin, p-Nitranilin, p-Amidoacetanil
m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin wasserfreies Gly
einwirken, so entstehen Körper folgender Gruppen
diazotierbar; 2. S-Base, in HCl l. und nicht diazo
in HCl l., noch diazotierbar; zeigt schwachen Farb

---

[1]) Compt. rend. **139**, 871—873. — [2]) Leipzi
Nr. 214, kl. 8°, 192 S., 80 Pf. — [3]) Patentbl. **25**, 28.
— [5]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 573. — [6]) Chemikerzei

ıenylamin. Die nach obiger Rk. aus salzsaurem Anilin erhaltene L soll ein Derivat des Chinolinhydrürs sein; ihre Entstehung gendermaßen formuliert:



ı und weitere Konstitutionsbestimmungen werden nicht gegeben. *Schm.*

dwig Paul. Über einige neue Farbstoffe[1]). — Vf. beschreibt neue Farbstoffe: 1. Farbstoff, erhalten aus m-Phenylendiamin-rat durch Erhitzen mit Glycerin, braun; Sulfosäure desselben, beide sind diazotierbar, entsprechen jedoch nicht den L-Basen orhergehendes Referat). 2. Farbstoffe, erhalten durch Erhitzen orcin mit Chlorzink. Farbstoff *a* salmrotähnlich, Sulfosäuren; f *b* färbt Wolle und Seide gelbbraun. Durch Bromieren werden orcinfarbstoffe und ihre Sulfosäuren in schöne rote Farbstoffe elt. 3. Farbstoff, erhalten durch Eintragen von salzsaurem lendiamin in heißes Resorcin, gelb orangefarben. Ersetzt man saure m-Phenylendiamin durch salzsaures Dimethyl-m-phenylen-so entstehen Farbstoffe mit sehr blaustichiger Nüance. *Schm.*

dwig Paul. Über die Fluorazone, eine neue Gruppe von Farb-velche durch Zersetzung der Amidoazofarbstoffe beim Zusammen-n mit Resorcin entstehen[2]). — Vf. hat gefunden, daß beim elzen der Amidoazofarbstoffe mit Resorcin neue Farbstoffe ent-welche er ihrer fluorescierenden Eigenschaften und ihrer Her-aus Azofarbstoffen wegen *Fluorazone* nennt. Diese Fluorazone urch Erhitzen mit Aminen in rote Farbstoffe über, die eine hnlichkeit zeigen mit den Magdalarotfarbstoffen und auch wie orescieren. Letztere Rk. tritt jedoch nur ein bei Fluorazonen farbstoffen, die im Benzolkern durch eine Amido- oder Hydroxyl-in p-Stellung substituiert sind. Diese Farbstoffe der zweiten sind verschieden von den Safraninen, da sie nicht diazotierbar sind jedoch mit Leichtigkeit in Farbstoffe der Rosindulingruppe -bar; Vf. glaubt, daß in den beiden oben angeführten Farbstoff-zwei neue Zersetzungsphasen vorliegen, welche die Amidoazo-e, im besonderen die des Naphtalins, bei der Rosindulinschmelze Vf. beschreibt eine große Anzahl von Farbstoffen obiger Gruppen, en die meisten technisch unbrauchbar sind. *Schm.*

dische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. n zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalin-). R.-P. Nr. 147945][3]). — Behandelt man eine Lsg. des nach Nr. 114264[4]) aus *1,8-Dinitronaphtalin* erhältlichen Zwischen-verd. Mineralsäure mit einer wäss. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ unter ng, so scheidet sich ein kristallinischer violetter Farbstoff aus, ebeizte Wolle in violetten Tönen anfärbt. Diese gehen durch

---

Chemikerzeit. **28**, 703—704. — [2]) Daselbst, S. 765—772. — [3]) Patentbl. — [4]) Daselbst **21**, 1428.

Nachchromieren in Grünschwarz über, auf chrom
man mehr blauschwarze Färbungen.

Martin Heidenhain. Über die Nilblauba
Kohlensäure der Luft und über die Einwirkung
Cellulose, Alkohol und Aceton, mit Beiträgen zur
schen Färbungen[1]). — Vf. verteidigt seine Ans
der Gewebe auf chemischen Prozessen beruht, gege
Verschiedene Gründe, welche gegen die Wittsche
werden aufgeführt. Bei der Einw. von Farblsgg.
(Sb_2O_3, ZnO, Ton usw.), wie auch auf Gewebe find
Adsorptionsvorgänge statt, welche aber nur die n
Prozesse einleiten. Die von Michaelis beobac
scheinend indifferenter Körper, wie Cellulose, Alk
ebenfalls auf Salzbildung. Die *Kohlensäure* der
dafür, daß die an sich gelbrote, wäss.-alkoh. Lsg.
(aus der alkoh. Lsg. des Sulfats durch CaO ab
Ausgießen auf Fließpapier blau färbt. *Benzopurp*
säure lösen sich in reinem A. gar nicht, in rein
wäss. A. mit roter Farbe wie die Salze. Der
chemischer: Das W. dissoziiert die Farbstoffe elekt
sie zu chemischer Umsetzung.

Leonor Michaelis. Über einige Eigenscha
— Gegenüber Heidenhain[4]) hält Vf. an seiner
freie *Nilblaubase* — aus der wäss. Lsg. des Farbstof
durch Umkristallisieren aus Amylalkohol gereinigt -
Modifikationen, einer roten und einer blauen, e
Lsg. der Base in viel A. ist auch bei Abwesenheit
Säuren blau. Bei der Umsetzung von Nilblausu
keine Blaufärbung ein. Die Blaufärbung von Po
Chlf.-Lsg. der Nilblaubase ist allerdings durch die
diejenige von Cellulose tritt dagegen auch ohne (

F. Garros. Färbung mit Farbstoffen, die
säure ableiten[5]). — *Sulfanilsäure* liefert unter den
Agenzien, hauptsächlich von Oxydationsmitteln,
Wolle und nicht präparierte Baumwolle ohne wei
Natur jedoch nicht aufgeklärt ist.

J. Herzig. Fortschritte in der Chemie der n
— Zusammenfassender Jahresbericht.

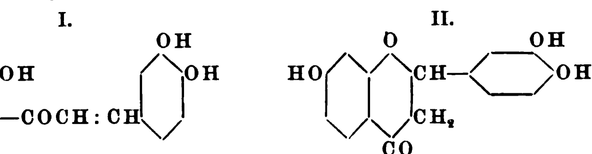
v. Cochenhausen. Die in der Färberei no
lichen Farbstoffe und ihre Wertbestimmung[7]). —
Wertbestimmung der Farbstoffe, die in gerbsäurel
im Katechu, Blauholz, Rotholz, Sandelholz, in de
Gelbholz, in den Gelbbeeren, in der Cochenille, C
zur Orseillefabrikation dienenden Flechten entha
die Anwendungsart und Gründe ihrer Verwertun

---

[1]) Pflügers Arch. 100, 217—241; Chem. Centr. 75,
Arch. 97, 634; JB. f. 1903, S. 1555. — [3]) Pflügers Arcl
Centr. 75, I, 834. — [4]) Vgl. das vorangehende Refera
[3] 31, 1082—1083. — [6]) Chemikerzeit. 28, 287—292
Chem. 17, 874—886.

r George Perkin und Samuel Phipps. Notizen über liche Farbstoffe[1]). — In Prunus spinosa-Blüten wurde und Quercetin, in den Blüten von Viola odorata und Tri- s gleichfalls Quercetin gefunden. Aus dem japanischen 'ukugi" wurde ein Farbstoff, *Fukugetin*, $C_{34}H_{24}O_{12}$ $3H_2O$ $_6$ $1^1/_2H_2O$, Smp. 288 bis 290°, gewonnen; feine, prismatische, e Nadeln; Fukugetin hat Ähnlichkeit mit Luteolin; gibt mit *kugetin*, $C_{17}H_{10}O_6Br_2$, feine, flache Nadeln, Smp. 280°; ll. in *ugetin* gibt bei der Alkalischmelze Protokatechusäure und . *Morintetraäthyläther* aus Morin, $C_{15}H_6O_3(OC_2H_5)_4$, Smp. °, blaßgelbe, prismatische Nadeln. *Acetylderivat*, $C_{15}H_5O_3$ $_3$O, Smp. 121 bis 123°, farblose Nadeln, ll. in sd. A. Myri- mit Br bei Ggw. von A.: 1. *Tetrabrommyricetinäthyläther*, Smp. 146° unter Zers., farblose Nadeln, sll. in A.; 2. *Tetra- n*. Die kryoskopische Mol.-Best. des *Acetylhesperitins* in rgab, daß dem Hesperitin die Formel $C_{16}H_{14}O_6$ zukommt, rgab die kryoskopische Untersuchung des *Benzoylcurcumins*, $H_5O)_3$, feine, citronengelbe Nadeln, Smp. 176 bis 178°, daß in die Formel $C_{21}H_{20}O_6$ zukommt. *Schm.*

r George Perkin. Der Farbstoff der Blumen von Butea itbearbeitet von John Hummel[2]). — Der von Hummel a[3]) in den Blüten von Butea frondosa aufgefundene Farb- eïn, besteht aus 2 strukturisomeren Substanzen, dem *Butin*, mp. 224 bis 226°, kleine farblose Nadeln, kristallisiert aus $^1/_2H_2O$, aus sd. W. mit $2H_2O$ und dem eigentlichen Farb- *Buteïn*, $C_{15}H_{12}O_5$, Smp. 213 bis 215°, orangerote Nadeln. durch Kochen mit verd. KOH oder von alkoh. K-Acetat in *Triacetylbutin*, $C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)_3$, Smp. 123 bis 125°. *Tri-* $C_{15}H_9O_5(C_6H_5CO)_3$, Smp. 155 bis 157°. *Triacetylbuteïn*, $H_3O)_4$, Smp. 129 bis 131°. Bei der Methylierung von Butin lsulfat und KOH in Methylalkohol entsteht *Butintrimethyl-* $)_2(OCH_3)_3$, Smp. 119 bis 121°, farblos, und *Buteïntrimethyl-* $O_2(OCH_3)_3$, gelbe Blättchen, Smp. 156 bis 158°. Dieselben hen auch bei der Methylierung von Buteïn. Beim Schmelzen ntsteht aus beiden Resorcin und Protokatechusäure, beim Buteïn mit 50%iger KOH entsteht Resacetophenon. Buteïn- er entsteht synthetisch aus Veratrumaldehyd und Resaceto- methyläther. Buteïn ist *Tetraoxybenzylidenacetophenon* (I).



hylester geht durch Behandeln mit 10%iger SO_4H_2 + A. ethylester über; durch die gleiche Behandlung geht auch

[1]) . Soc. J. 85, 56—64. — [2]) Daselbst, S. 1459—1472; Chem. News JB. f. 1903, S. 1548. — [3]) Chem. News 69, 71; JB. f. 1894,

Buteïn teilweise in Butin über. Butin hat w
tution II. Durch Einw. von Essigsäure und
Butin entstehen neue Verbb., vielleicht Indond

L. Marchlewski. Zur Geschichte der En
Verwandtschaft von Chlorophyll und Blutfarbs
v. Linden gegenüber, der bei der Besprech
Verwandtschaft von *Chlorophyll* und *Blutfarbs*
Arbeiten nicht erwähnt hat[2]), seinen Anteil,
nahen chemischen Beziehung zwischen Phyll
porphyrin und in der Oxydation des Phyllopor
besteht.

Walter Noel Hartley. Das dem Ch
geschriebene Spektrum und seine Beziehung zu
grüner Gewebe[3]). — Gegenüber den Einwän
und Schunk[4]) hält Vf. seine früheren Ausfü
bestätigt sie durch weitere Messungen an
Blattgrün. Das Absorptionsspektrum des *Chl*
weben ist ein anderes als das Absorptionssp
das durch A. aus den frischen oder getrock
worden ist.

L. Marchlewski. Über ein Umwandl
phylls im tierischen Organismus[6]). — Hierübe
Jahre berichtet[7]).

L. Marchlewski. Über die Wahrschein
Phylloerythrins und Cholehämatins[8]). — Die
Phylloerythrin (A) und *Cholehämatin* (B) sind
Lsg.: Band I λ 642 bis 640, II λ 606 bis
IV λ 536 bis 515; B Band I λ 649 (Zent
III λ 577,5 bis 561,5, IV λ 537 bis 521,5.
ist in beiden Fällen gleich. Eine von dem
Gallenblasen von Schafen dargestellte Choleh
ebenfalls mit einer Chlf.-Lsg. des Phylloery
Absorptionsspektren; nur zeigte die Cholehäm
bei λ 504 bis 484. Wie Phylloerythrinlsg. ze
bei k_β zwei Absorptionsbanden; doch liegt
dunklere und breitere Band hinter, nicht vo
Cholehämatin und Phylloerythrin ist höchstwa

Jules Villard. Das angebliche Chlorop
grüne *Farbstoff der Seide* des Spinners Anther
lich verschieden vom Pflanzenchlorophyll. Vf
bois[10]) aufgestellten Satz gegenüber Levra
direkten Vergleich der chemischen und phy
Eigenschaften beider Verbb. aufs neue.

---

[1]) Pflügers Arch. 102, 111—115; Chem. Centr
Arch. 98, 1—89; JB. f. 1903, S. 1552. — [3]) Chem
[4]) Daselbst 77, 1080 (1900). — [5]) Daselbst 59, 1
[6]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 33—37. — [7]) Vg
[8]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 207—210; Krakauer
— [9]) Compt. rend. 139, 165—166. — [10]) Annales
la soie 5, 359. — [11]) Daselbst 11, 53.

nselmier. Verfahren, um Curcuma im Rhabarber zu er- — Um eine solche Verfälschung nachzuweisen, erhitzt Vf. ver 1 Min. mit 20 Tropfen Olivenöl und bringt einen Tropfen f weißes Filtrierpapier. Man erhält um den Tropfen dann oen Kreis, welcher Curcuma anzeigt. *Tr.*

inde. Zum Nachweis von Curcuma[2]). — Vf. weist darauf die von Bell vorgeschlagene Prüfung auf *Curcuma* mit Di-in, A. und H_2SO_4, wobei Rotfärbung eintreten soll, nicht neu rn daß schon O. Herrmann beim Nachweis von Curcumin mit ne karmoisinrote Färbung erhielt. Verwendung von A. + H_2SO_4 ch eine schönere Färbung als H_2SO_4; Diphenylamin ist bei Rk. überflüssig. Für den Nachweis von Curcuma in Pulver- ist diese Rk. jedoch nicht genügend, da auch andere vegeta-ulver mit H_2SO_4 Rotfärbung zeigen. *Tr.*

ncesco Spallitta. Modifikation der Gmelinschen Reaktion nweis des Gallenfarbstoffs[3]). — Eine Mischung von 15 ccm der *nfarbstoff* zu prüfenden Fl. mit 5 ccm 50%iger NO_3H wird Porzellanschale auf dem Wasserbade langsam erwärmt; bei 35 ird die ursprünglich gelblich oder grünlich gefärbte Fl. dunkler 55° blau, bei 60° violett, bei 65° rot, bei 70° orange und bei *Schm.*

erzig und R. Tscherne. Über Gallo- und Resoflavin[4]). — hten sich, die Konstitution des zuerst von Bohn[5]) entdeckten *ns*, eines Oxydationsprod. der Gallussäure, festzustellen. Die Vff. ausgeführten Analysen des Körpers und seines Acetyl- ergaben als wahrscheinlichste Formel des Galloflavins $C_{15}H_3O_5$ iermit in Übereinstimmung steht die Zus. des Methylesters mit Diazomethan), des *Methylgalloflavins*, $C_{15}H_3O_5(OCH_3)_5$, bis 237°, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Das Galloflavin ist ntisch mit dem aus Gallussäure nach D. R.-P. Nr. 85390 er- Oxydationsprod. mittels Persulfat; das Galloflavin hat große eit mit *Resoflavin*, das aus symmetrischer Dioxybenzoësäure ydation erhalten wird. Resoflavin, $(C_3H_2O_2)_x$, Methylderivat avins (erhalten mit Hilfe von Diazomethan), Smp. 282 bis 283°, rbt. *Schm.*

erzig und J. Pollak. Brasilin und Hämatoxylin[6]). — Vff. ten mit Rücksicht auf die Ausführungen von Kostanecki yd[7]) die Einw. von konz. SO_4H_2 in der Kälte auf *Trimethyl-* und *Tetramethylhämatoxylon*. Bei kurzer Einw. erhielten sie je eine Verb., welche isomer war mit dem Ausgangskörper. Trimethylbrasilon, $C_{19}H_{18}O_6$, Smp. 170 bis 173°, liefert beim en *β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin*, $C_{21}H_{20}O_7$, Smp. 183 bis ert ferner mit A. und SO_4H_2 *β-Trimethyldehydrobrasilin*. Verb. *methylhämatoxylon*: $C_{20}H_{20}O_7$, Smp. 165 bis 167°; liefert beim

---

hweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **42**, 119. — [2]) Apoth.-Zeitg. **19**, — [3]) Centralbl. f. Physiol. **18**, 91—92; Ref. Chem. Centr. **75**, II, — [4]) Wien. Akad. Ber. **113**, 245—252. — [5]) Vgl. auch Bohn und Ber. **20**, 2327—2331; JB. f. 1887, S. 2714. — [6]) Ber. **37**, 631—633. **36**, 2193—2201; JB. f. 1903, S. 1550.

Acetylieren *β-Acetyltetramethyldehydrohämatoxylin* bis 196°. Bei längerer Einw. von kalter konz. brasilon und Tetramethylhämatoxylon entstehen β-D

J. Herzig und J. Pollak. Über Brasilin u Nach einer Diskussion der bisher aufgestellten Bra Polemik gegen Kostanecki[2]) kommen Vff. z Experimentalarbeiten von:

G. Galitzenstein. Über das Umwandlu methylbrasilons. Dieses Prod., $C_{19}H_{18}O_6$, welches mit H_2SO_4 in der Kälte entsteht, liefert bei län Acetat und Essigsäureanhydrid *β-Acetyltrimethylo* $(OCH_3)_3OC_2H_3O$, läßt sich mit KOH titrieren, Veränderung, wird aus dieser Lsg. durch CO_2 te und liefert in alkal. Lsg. mit Jodmethyl den *Mon* $(OCH_3)_4$, Smp. 82 bis 83°. Derselbe Monomethy dem Umwandlungsprod. mit Diazomethan.

Eugen G. Galitzenstein. Über die Produk Acetylierung des Brasileïns. Wie schon Herzig haben, entstehen bei dieser Rk. die Verbb. $C_{16}H_9O$ $(OC_2H_3O)_4$. Vf. hat die *Triacetylverb.* $C_{22}H_{18}O_7$ gestellt, dieselbe verfärbt sich bei 170°, schm. wird durch H_2SO_4 zu der bereits beschriebenen V gespalten. Aus diesem Sulfat kann Vf. durch schwefelfreie kristallinische Masse abscheiden, welc reduzierende Acetylierung wieder in die Triacetylv Wird das Sulfat mit Zinkstaub und Eisessig redu liert, so entsteht das *Tetraacetat*, $C_{16}H_8(OC_2H_3O)$

Br. Vouk. Über Dinitrotetramethylhämato *tetramethylhämatoxylon* läßt sich mit Essigsäurea lieren, liefert bei der Spaltung mit KOH die ber *6-Nitrohomoveratrol*, $C_7H_5O_2N(OCH_3)_2$, Smp. 118 *Tetramethoxy-2,2'-dinitrodibenzyl*, $(C_9H_{10}O_4N)$ *2-Carboxy-5,6-dimethoxyphenoxyessigsäure*, C_9H_6 bis 217°, deren Methylester, $C_9H_4O_3(OCH_3)_4$, bei 8

P. Mayer. Notiz über Hämateïn und Häm zunächst eine verbesserte Methode zur Darst. v *Hämatoxylin* wird in 10 ccm sd. dest. W. gelöst un 0,2 g JO_3Na in 2 ccm W. zugefügt; nach guter eiskaltem W. abgekühlt. Nach 1 bis 2 Stunden geschiedene Hämateïn ab, wäscht mit wenig W. wöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme. Brasileïns aus Brasilin ist ganz analog. *Hämate* NaJ verunreinigt, aber in sonst direkt verwendu erhalten, wenn man eine konz. wäss. Lsg. von H einer Lsg. von 0,2 g JO_3Na und 50 g Alaun verse

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **113**, 501—523; Monatsh. Ch
[2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1550. — [3]) Zeitschr. f. wiss. M
Ref. Chem. Centr. **75**, II, 228.

ıns läßt sich durch Zusatz von Chloralhydrat und Citronen-
Essigsäure, erhöhen. Das so erhaltene Hämalaun ist deut-
tt und färbt nur die Zellkerne äußerst scharf. Um die
ıkel genug erscheinen zu lassen, ist die Bläuung der ge-
kte durch Brunnenwasser oder eine äußerst schwache Lsg.
Schm.

to Lepetit in Susa, Italien. Verfahren zur Darstellung
ısationsproduktes aus dem Farbstoff des Blauholzes und
l. [D. R.-P. Nr. 155630][1]). — Durch Einw. von Form-
Hämatoxylin oder *Blauholzextrakt* in Ggw. von Säuren bei
ohne Säuren unter Druck bei 110 bis 115° erhält man ein
ısprod., welches zu pharmazeutischen Zwecken, z. B. als
ıtz, dienen soll. Die Verb. ist ein braunrotes, leichtes, sehr
h- und geschmackloses Pulver, in W. unl., mit eigentümlich
schem Schimmer bei genügender Feinheit des Pulvers und
den Licht. Das Prod. ist in schwach alkalischem W. mit
r Farbe l., welche bei einem Überschuß von Alkali in
übergeht, ist l. in Eisessig, A., Glycerin, Essigäther und
oraunroter Farbe, sehr wl. in Ä., Chlf. und CS_2. *Oett.*

Dokkum. Reaktion auf Orlean[2]). — Eine verd. Lsg. des
ıenden Farbstoffs wird im Probierglase vorsichtig mit dem
verd. NO_3H überschichtet. Bei Ggw. von *Orlean* färbt
ınungsfläche sofort intensiv blau, die Farbe teilt sich der
wird aber rasch grün, gleichzeitig entsteht in der oberen
chicht eine rote Trübung. *Schm.*

lukov. Über einen braunen Algenfarbstoff [Phycophäin und
ı][3]). — Vf. bestätigt die Arbeitsergebnisse von Ad. Hansen[4])
ersuchung des braunen Farbstoffs der Phäophyceen, des
dessen Absorptionsspektrum außer der Endabsorption des
s noch ein Absorptionsband zwischen den Linien *b* und *F*
raune Färbung des Alkoholauszuges der braunen und blau-
ı rührt von Phycophäin, nicht von einem besonderen Farb-
anthin" her. *Phycophäin* ist l. in sd. W., kaltem W., verd. A.;
ı existiert nicht bei den Phycophyceen; der so bezeichnete
ein Gemisch von Phycophäin mit Carotin, bzw. Chlorophyll
Phycophäin findet sich auch in den Rhadophyceen; Vf.
en Körper als „braunes Phycochrom". *Schm.*

.Naylor und E. J. Chappel. Notiz über die Farbstoffe von
[5]). — Vff. extrahierten die Blütenblätter von Rosa gallica
m A., konzentrierten den Auszug durch Dest., lösten den
ckstand in W. und extrahierten mit Ä.; in der wäss. Lsg.
ıkelroter, amorpher, in W. und A. l. Farbstoff zurück; in
ein gelber Farbstoff über, der durch Kristallisation aus verd.
wurde. Zus. $C_{15}H_{12}O_6$. Smp. noch nicht bei 220°; mikro-
ıdeln, liefert beim Erhitzen mit KOH auf 210 bis 230°
und anscheinend Protokatechusäure. *Schm.*

---

tbl. 25, 1737. — [2]) Pharmaceut. Weekblad 41, 271—272; Ref.
75, I, 1232. — [3]) Ber. deutsch. bot. Ges. 21, 535—539; Ref. Chem.
37. — [4]) Arbb. des Botan. Inst. Würzburg 3, Nr. 11. — [5]) Pharm.
—233; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1405.

Wilhelm Biltz. Beiträge zur Theorie d
teilung: Über das Verhalten einiger anorganis
— Der Zusammenhang, der nach Ansicht de
von Erscheinungen auf dem Gebiete anorgan
nischer Farbstoffe besteht, veranlaßte den Vf.
Lsgg. anorganischer Substanzen der Faser g
Die Resultate der Untersuchungen bei kolloida
Vanadiumpentoxyd, Molybdänblau, Wolframbl
sulfid, Antimonsulfid, Ferrocyankupfer, Queck
hydroxyd, Molybdänwolframpurpur sind: „1
Kolloide werden in mehr oder minder hohe
Wolle und besonders Seide aus ihren Lsgg.
hängigkeit dieses Verhaltens von der in man
chemischen Natur der kolloidal gelösten St
werden können.“ Von technischen organische
sich diese Kolloide dadurch, daß sie nur zu
von der Faser fixiert werden, daß die mit
sehr mangelhaft waschecht und zum Teil auc
Dagegen besteht Übereinstimmung in dem
Kolloide und organischer Farbstoffe zur Fa
1. Elektrolytzusätze befördern den Färbeef
zeigt größere Aufnahmefähigkeit als unbesch
peratur wird mehr Farbstoff fixiert; 4. der Z
verlangsamt die Ausfärbung.

P. D. Zacharias. Bemerkungen zur A
Beiträge zur Theorie des Färbevorganges [2]).
daß die von Biltz in obiger Abhandlung
und Schlußfolgerungen schon früher in de
über die Theorie des Färbevorganges, den Zus
der Kolloide und die Chemie der Textilfasern v

A. Binz und G. Schroeter. Berichti
von v. Georgievics über die Färbetheorie [4])
die v. Georgievics [5]) der Arbeit der Vff. „
bens II [6])“ hat zuteil werden lassen, halten
recht und geben einige Richtigstellungen.

Edmund Knecht. Über das Verh
einige saure Farbstoffe. Ein Beitrag zur
Vf. zieht aus dem Verhalten mehrerer Azo
Schluß, „daß (wenigstens in den bisher unt
sauren Farbstoffe beim Färben der Wolle
Geww. aufziehen“. Dieses Resultat bestätigt
dessen schon früher [8]) vertretene Anschauu

---

[1]) Ber. 37, 1766—1775; Nachrichten der Kön
1904, S. 1—15. — [2]) Ber. 37, 4387—4388. — [3])
Zeitschr. physik. Chem. 39, 468; Chemikerzeit. 2
Chemie 2, 233; JB. f. 1903, S. 1553; *Αἱ Θεωρίαι*
[4]) Ber. 37, 727—730. — [5]) Vgl. JB. f. 1903, S. 155
JB. f. 1903, S. 1554. — [7]) Ber. 37, 3479—3484;
— [8]) Ber. 21, 2804; JB. f. 1888, S. 2863 f.; Ber. 2

che Vorgänge zugrunde liegen. Die beim Färben ver-
ermenge erwies sich zwischen ziemlich weiten Grenzen auf die bei den quantitativen Ausfärbungen erhaltenen
Schm.

l Willstätter. Über einen Versuch zur Theorie des
Für den Fall, daß das Färben durch chemische Rkk., lung, bedingt ist, ergibt sich die Möglichkeit der Auswahl n Antipoden bei Anwendung eines racemischen Farbstoffes, he Faser aus optisch-aktiver Substanz gebildet ist. Zur gelangten nicht racemische Farbstoffe, sondern Alkaloide, Ansicht des Vfs. gegen die tierische Faser wie basische halten. Die Alkaloide ziehen aus der Lsg. ihrer Salze als f die Faser wie die Tanninfarbstoffe. Eine Spaltung der erbindung bewirkt die Faser nicht. *Schm.*

tin-Mueller. Über das Verhalten der Textilfasern zu n[2]). — Von seinen kritischen Ausführungen zu Behrens[3]) f. seine Kritik des Behrensschen Satzes: „Benzidinfarb- Wolle und Seide nicht in alkalischen, wohl aber in sauren ht; er weist nochmals darauf hin, daß einzelne Benzidin- ch Säuren gefällt werden, daher in saurem Bade nicht nderen Punkte werden nicht berührt. *Schm.*

ens. Über das Verhalten von Fasern zu Teerfarbstoffen[4]). Klage über die leichtfertige Art der Kritik von Justin- der offenbar nicht wisse, was Dichroismus sei, und der und chemischen Beweisführung des Vfs. nicht habe folgen
Schm.

la. Über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber lsäure und Silikaten[6]). — Vf. hat das Verhalten von n gegenüber Stärke, Kieselsäureverbb. und pulverigen tersucht. Aus den Färbeversuchen an Stärke ergibt sich, ch die basischen Farbstoffe unter den Versuchsbedingungen r fein pulverisierten Stärke mit kalten Farblsgg.) wasser- Die Kartoffelstärke verhält sich basischen Farbstoffen die animalischen Fasern und wie Hydro- bzw. Oxycellu- wie Cellulose; Kartoffelstärke wird von den meisten Di- usgenommen diejenigen, die sich vom Diamidostilben ab- von den übrigen sauren Farbstoffen nicht angefärbt. Da- nulin von basischen Farbstoffen nicht angefärbt. Vf. rner das Verhalten von Teerfarbstofflsgg. gegenüber einer feinpulveriger, anorganischer Substanzen, namentlich säure und Silikaten; hierbei zeigte es sich, daß nur die nd bestimmte Silikate von basischen Farbstoffen kräftig den; von den Silikaten reagieren nur diejenigen, die H in enthalten. Die Silikate, die sich färben lassen, verlieren haft mit dem Verlust der OH-Gruppen beim Erhitzen. mit Fuchsin bleibt das Cl quantitativ in der Flotte, der

, 3758—3760. — [2]) Chemikerzeit. 28, 111. — [3]) Vgl. JB. f. 1903, Chemikerzeit. 28, 111. — [5]) S. vorst. Ref. — [6]) Wien. Akad. -761.

Farbstoff ist an das Kaolin und die Wolle zu
gebunden, da er selbst durch lange Extrakt
fernt wird. Durch Behandeln mit Alkalien o
nahmefähigkeit des Kaolins verändert.

Chemisch-technische Fabrik Alb
G. m. b. H. in Charlottenburg. Verfahren zum
kristallinischer Steine, wie Marmor. [D. R.-P.
mor oder andere natürliche kristallinische Ste
Masse gefärbt, indem man den Stein zunächs
bare Fl. und dann in eine höher sd. Farbls
erwärmt.

Richard Möhlau und Franz Steimmi
der Beizenfarbstoffe zu ihren Befestigungsmi
Vff. untersuchten die Frage, welche Wirkung
oxyden, (CaO, SrO, BaO, MgO), neben Sesq
Cr_2O_3), bei der Fixierung von Beizenfarbst
Baumwolle und Wolle habe. Die Versuche erg
Kalkes bei den Ausfärbungen von tonerdege
wolle, eisengebeizter Wolle und Baumwolle
mit Alizarin durch die anderen Oxyde der
weiteres zulässig ist, daß vielmehr die Tiefe und
im Sinne des periodischen Systems mit steige
oxyds abnimmt, wobei man dem Magnesium
einräumen muß. Dieser Regel kommt nach d
tung zu.

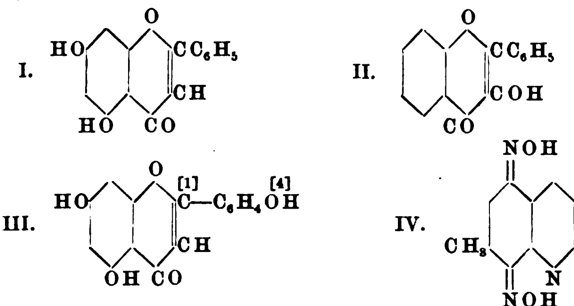
Richard Möhlau und Franz Steimm
zwischen der chemischen Konstitution organis
Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen [3]
Farbstoff als Beizenfarbstoff, wenn er die n
Faser, gleichgültig welcher Art die Beize oder
deren Farbe oder Farbnüance anfärbt als di
versuche mit Farbstoffen der verschiedensten
Gesetzmäßigkeit: Wenn in einer hydroxyli
eine Hydroxylgruppe in Ortho- oder Parastellu
befindet, so ist der Farbstoff ein Beizenfarbs
am günstigsten, wenn das Chromophor rein
oder einem Ringe angehört. Ist dies nicht
Beizenfarbstoff vor, wie z. B. im o-Oxybenzal

$:CHCOC_6H_5$; dagegen sind Beizenfarbstoffe:
2, 4, 6 $(OH)_2$-1, 3; 6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-s
benzol-(5)-sulfosäure, Resorcindisazobenzol, I
3-Nitro-2-phenol-5-sulfosäure-1-azo-β-naphtol,
triphenylcarbinolchlorhydrat, o-Oxytetrameth
binolchlorhydrat, 2, 4'-Dioxybenzophenon,
Gentiseïn, Euxanthon, α-Oxyxanthon, 1, 3-Di
oxyanthrachinon, 1, 7-Dioxyanthrachinon, 1, 8-I

---

[1]) Patentbl. 25, 893. — [2]) Zeitschr. Farb.
Ref. Chem. Centr. 75, II, 744—745. — [3]) Zeit
358—370; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1352—1354.

achinon, 2,3-Dioxyanthrachinon, 1-Oxyanthrachinon, 1-Oxy-2-
nthrachinon, sulfiertes 1-Oxy-4-anilinoanthrachinon, Sulfosäure
ırinmonoanilids, Diaminoanthrarufindisulfosäure, Diaminochrys-
fosäure, Chrysin (I), Flavonol (II), Apigenin (III), 5-Oxy-α-
inon, 2,5-Dioxychinon, Dioxythymochinon, Diiminoresorcin,
nolin, σ-Oxytoluchinoline, endlich das Dioxim des folgenden
hylchinolins (IV).



yanthrachinon besitzt keine beizenfärbenden Eigenschaften.
e Lacke obiger Substanzen wurden hergestellt und beschrieben.
Schm.

Heermann. Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse.
zinnökonomische Frage und die repetierte Zinnbeizung [1]). —
ællte die beschriebenen Versuche an, um die Bedingungen fest-
, unter denen das in der Seidenfärberei zur Beizung verwen-
rzinn möglichst weitgehend als Beize fixiert wird. Bei den
n des Vfs. wurde Rohseide bzw. abgekochte Seide in luft-
n Zustande gewogen, gebeizt, ausgepreßt, mit der mechanisch
isch fixierten Beize gewogen, gewaschen, getrocknet und wieder
Es wurden 100 g Seide verwandt. Das Ergebnis der Ver-
folgendes: Die erste Chlorzinnpassage verleiht sowohl bei
auch bei Cuite-Seide das meiste Gewicht. Die nächste Passage
merkliches Fallen der Beizenzahl, von dieser zweiten ab be-
konstantes Steigen, bis bei der vierten bis sechsten Passage
Plus der ersten erreicht wird, welches von allen weiteren Zügen
überholt wird. Die Menge der mechanisch anhaftenden Beize
gs am größten und nimmt von Zug zu Zug ab, bis sie beim
Zuge auf die Hälfte zurückgeht. Cuite-Seide hält wesentlich
ze mechanisch fest als Rohseide. Bezüglich der chemisch
Beize ist die erste Passage die günstigste, bezüglich der mecha-
aftenden jede weitere der vorhergehenden gegenüber eine tech-
nomischere. *Schm.*

Heermann. Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse.
tät, Basizitätszahl und ihre Rolle bei der primären Metall-
. — Als Basizitätszahl einer Beize bezeichnet Vf. den Quo-
us absolutem Säuregehalt und absolutem Metallgehalt oder,

ırberzeit. 14, 417—423; Ref. Chem. Centr. 75, I, 228—229; vgl. JB.
1555. — [2]) Färberzeit. 15, 76—78, 108—112; Ref. Chem. Centr. 75,
304.

was dasselbe ist, den relativen Säuregehalt der
Einheit des Metallgehaltes, die Base als freies
freie Säure (Hydrat) gerechnet, z. B. berechnet s
der Zus. $Fe_8(SO_4)_9(OH)_6$ die Basizitätszahl x
$8.56:9.98{,}06 = 1:x$, $x = 1{,}97$. Hat man
Basen zu tun, so werden mehrere Zahlen ange
sulfacetat, $Al_2(SO_4)(C_2H_3O_2)_2(OH)_2$, ergibt sich
$+ 1{,}11$. Es wurden nun von $SnCl_4$, basisch schw
basischem Chromchlorid und essigsaurer Tonerd
Basizität in ihrer Wirkung auf Rohseide und C
Ergebnisse der Versuche sind: Die Basizität ist
Basen und Beizen von sehr verschiedener Wir
Tonbeize geben die sauersten Beizen annähern
Fasern ab wie die Grundbeizen mit normaler
Eisenbeize findet ein gleichmäßiges Sinken de
Steigern der Basizitätszahl statt; bei der Chrom
aufnahme beim Überschreiten des Nullpunktes
Dagegen wächst beim Sinken der Basizitätszahl f
aufnahme. Um vor Überraschungen gesichert z
Basizität einer Beize kennen, einstellen und abge

P. Heermann. Beiträge zur Kenntnis
VI. Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der pri
— Gegenüber den früher aufgestellten Beiztheorie
theorie", der „metallorganischen Theorie", der
theorie, der katalytischen Theorie, macht Vf. ei
dungen; ihm erscheint nur die katalytische Th
als die beste Theorie erscheint Vf. die von ihm neu
Beiztheorie. Danach ist der Beizprozeß aufzu
der vorwiegenden Elektroaffinität der Faser (geg
Beizkationen) und der Dissoziation der Beize ents
Niederschlagung gewisser Ionenkomplexe.

Carl Knapstein. Über das Beizen in de
Einwand gegen die Arbeit des Herrn Dr. P. Hee
und generelle Vorgänge bei den primären Metall
Ansicht des Vfs. ist durch die Heermannsc
chemische Beiztheorie nicht widerlegt: Die
chemisch aktive, saure und basische Gruppen, we
der Metallbeize salzartige Verbb. zu liefern. Gege
aufgestellte ionetische Beiztheorie führt Vf. folge
hat als Hauptbeweis seiner Theorie den Satz aufg
gewicht zwischen Base und Säure in der Beize ko
Base und Säure von der Seidenfaser in genau
aufgenommen werden, wie sie in dem Beizbade v
sicht ist durch die praktischen Ergebnisse als u
damit fällt die Hauptstütze der ionetischen Beizt

---

[1]) Färberzeit. 15, 165—170; Ref. Chem. Centr. 7
vorhergehende Ref. — [2]) Färberzeit. 15, 248—250;
864—865. — [3]) Vgl. das vorhergehende Ref.

rmann. Richtigstellung des Knapsteinschen Einwandes
e Arbeit: Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der
etallbeizung[1]). — Vf. verwahrt sich gegen eine unrichtige
eines seiner Sätze durch Knapstein bezüglich des Gleich-
wischen Base und Säure in der Beize. *Schm.*

nabel. Über Reduktionsvermögen der Hilfsbeizen[2]). — Die
s Vfs. können nicht ohne weiteres auf den Beizprozeß an-
rden, da sie ohne Wolle ausgeführt sind. In der ersten
ie wurden gekocht am Rückflußkühler: 100 ccm $K_2Cr_2O_7$-
g), 100 ccm SO_4H_2 (= 1 g), 50 ccm Hilfsbeize (= 0,5 g),
. In der zweiten Versuchsreihe wurden gekocht: 100 ccm
g. (= 1 g), 100 ccm Hilfsbeize, 100 ccm H_2O. Am Schluß
ches wurde die Menge der nicht red. CrO_4H_2 titrimetrisch
ls Hilfsbeizen wurden Weinstein, Vegetalin, Lactolin, Milch-
orosin verwandt. Aus den Versuchen ergibt sich, daß bei
t von Säure das Reduktionsvermögen der Hilfsbeizen geringer
nwesenheit derselben. Lactolin und Milchsäure wirken bei
O_4H_2 verschieden. *Schm.*

Baskerville und T. B. Faust. Beizen mit seltenen
- Vff. untersuchten, ob sich Praseodymhydroxyd, Nd-, La-,
nd eine Mischung der Sulfate dieser Elemente als Beiz-
enden ließen. Sie kommen zu der Ansicht, daß die seltenen
Beizmittel wenig brauchbar sind, da sie 1. gegenüber den
Beizmitteln nur eine geringe Wirkung ausüben; 2. ihre An-
eschränkt ist; 3. ihr Preis eine ausgedehnte Verwendung
Schm.

rre. Zur Analyse von Appreturen[4]). — Es seien in den
henden Appreturen vorhanden: Fett, Seife, Glycerin, Gela-
, Dextrin, Glucose, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $ZnCl_2$, SO_4Zn, Kaolin,
a. Man verfährt wie folgt: Trocknen von 30 g Substanz,
des Fettes mit P.Ä. in der Kälte (Durchrühren und Ab-
uskochen des Rückstandes mit 95 Proz. A., Filtrieren. In
befinden sich dann: Seife, Glucose, Glycerin, $MgCl_2$, $ZnCl_2$;
ert den A. ab, bei Ggw. von Glycerin ist der Rückstand
n löst den Rückstand in W., zers. die Seifen durch HCl und
tsäuren in Ä. Auffüllen der wäss. Lsg. auf 250 ccm, Be-
les Zn als ZnS in 50 ccm, des Mg als $P_2O_7Mg_2$ in 50 ccm,
ns in 100 ccm, wie bei der Weinanalyse, der Glucose in
Fehlingscher Lsg. Dem in A. unl. Rückstande entzieht W.
l die Sulfate, Dextrin wird durch Kochen mit HCl invertiert,
von Zn und Mg wie üblich. In dem noch verbleibenden
wird die Stärke in Zucker übergeführt, Kalk als Oxalat
W., SiO_2, Al_2O_3 werden in besonderen Proben wie üblich
Prüfung auf Gelatine: Rk. des wäss. Appreturauszuges gegen
Schm.

erzeit. 15, 284; vgl. die beiden vorhergehenden Referate. —
. 14, 433—435; Ref. Chem. Centr. 75, I, 325—326. — [3]) Chem.
3, 104—105. — [4]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 8—11; Ref. Chem.
763.

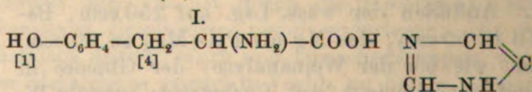
Adolf Menger. Nachweis von Gallusger
— *Gallusgerbsäure* löst sich in der Kälte mit
beim Erhitzen verschwindet die Farbe und kehr
Darauf beruht ihr Nachweis: Man kocht eine kl
fenden Faser mit 5 bis 10 Proz. NaOH kurze
ab und teilt sie in 2 Tle., den ersten Tl. kocht
läßt man erkalten. Der erste bleibt bei Anwe
säure farblos, der zweite färbt sich rot. *Ka*
dagegen sowohl in der Hitze wie in der Kälte n

Chas. Lamb. Ameisensäure in der Lederf
vor, Ameisensäure an Stelle von Schwefelsäure
mit sauren Farbstoffen zu verwenden; die Ve
säure ruft keine Beeinträchtigung der Haltbar
im Gegensatz zu der Verwendung der Schwefelsä
der Färbung zu erzielen, muß man das doppelt
säure an Ameisensäure verwenden. Dagegen las
Milchsäure nicht verwenden. Die Ameisensäu
Vorbehandlung des Leders, die die Entfernung
Entfärbung bezweckt, die verd. Schwefelsäure
wenig vermögen dies Essig-, Milch-, Wein- und
Oxalsäure und Salzsäure bewirken zwar ebenfa
färbung, schädigen aber das Leder.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. B
Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren, F
[D. R.-P. Nr. 149676] [3]). — Die ungebeizten od
beizten Materialien werden mit einer Lsg. von
amin und Oxydationsmitteln behandelt.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrik
fahren zum Färben von Haaren und dergleichen.
— Man behandelt die Haare mit einer Lsg. vo
oder einer Sulfosäure desselben und oxydierend

H. Pauly und A. Binz. Über Seide u
bildner [5]). — Vff. fanden, daß die beiden Eiweiß
und *Histidin* (II)



mit Diazoniumsalzen Farbstoffe liefern; die Far
dann noch ein, wenn sich diese Körper noch in
befinden. Da nun Haut, Nägel, Haare, Seide
halten, so rühren die Färbungen, welche diese
verbb. liefern, von ihrem Tyrosingehalt her. Sei
also wegen ihres Tyrosingehaltes wie Phenole

[1]) Färberzeit. **14**, 435—436; Ref. Chem. Centr. 7
1903, S. 333—344, 351—352; Ref. Chem. Centr. **75**,
432. — [4]) Daselbst, S. 1736. — [5]) Zeitschr. Farb.-T
Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1582—1583.

bei anderen Rkk. Oxydiert man Dimethylparaphenylendi-
gw. von Wolle und Seide, so erhält man schiefergrau gefärbte
Farbstoff derselben Nüance entsteht durch Oxydation von
Dimethylparaphenylendiamin. Ähnlich verhält sich 1,4-Amino-
Bei dem Erdmannschen Verfahren, auf Haaren und Federn
ndeln mit p-Diaminen und p-Aminophenolen und nachfol-
dation Färbungen hervorzurufen, handelt es sich offenbar
yrosinrkk. *Schm.*

.ller. Über die Anwendungsarten der Viscose im Zeug-
Die Anwendbarkeit der Viscoselsgg. war wegen ihrer Zer-
(Abscheidung von Cellulose) bisher im Zeugdruck eine be-
Nach den Versuchen des Vfs. läßt sich nun die Haltbarkeit
. durch Behandeln mit Na-Amalgam auf das Dreifache er-
Viscoselsg. 1 : 1 gibt, mit 50 g NaHg behandelt, H-Ent-
und Geruch nach xanthogensaurem Na; Haltbarkeit dieser
e. Viscose ließ sich nach den Versuchen des Vfs. bei folgen-
offen zum Fixieren auf dem Gewebe vorteilhaft verwenden:
lreinblau (eigentümlicherweise nicht bei bestimmten anderen
bstoffen), ferner beim Druck von Beizenfarbstoffen, die mit
Cr fixiert werden. Viscose gibt mit Metallen gefärbte
te; dementsprechend gab Baumwolle, die in Zinnchlorürlsg.
oulardiert war, beim Bedrucken mit Viscoselsg. (1 : 5) ein
sich im Zeugdruck gut verwenden läßt. *Schm.*

haposchnikoff und W. Minajeff. Über das erhöhte An-
mercerisierten Baumwolle und dessen Ursachen. Zweite
). — Die Aufnahmefähigkeit der mercerisierten Baumwolle
substantiven, hochsulfurierten Baumwollfarbstoffen (Diamin-
Chicagoblau 6 B, Diaminreinblau, Dianilblau, Oxaminviolett)
folgender Weise geprüft. Mercerisierte und nicht merceri-
nwolle wurden im selben Bade gefärbt, dann wurden von
eben gleichgroße, schon vor der Mercerisation bezeichnete
sgeschnitten und bei beiden der Farbstoffgehalt durch Be-
des in ihnen enthaltenen Schwefels (Verschmelzen mit KOH
bestimmt. Die von mercerisierter und nichtmercerisierter
aufgenommenen Farbstoffmengen standen im Verhältnis
); bei Färbungen von gleichem Aussehen dagegen waren die
: 150,2. Dies Resultat entspricht dem früher beim Indigo
). Da bei basischen Farbstoffen das Anfärben von der Menge
mmenen Tannins abhängig ist, so wurde nur dieses bestimmt
b.) und das Färben unterlassen. Die aufgenommene Menge
der mercerisierten Baumwolle zu der auf nicht mercerisierter
,1 : 100. Für Färbungen gleichen Aussehens betrug dagegen
nis 100 : 139. *Schm.*

Dreaper. Wirkung des Mercerisierens auf die Affinität zu
[4]). — Die Anmerkungen über Kolloide und die Wirkung von

---

schr. Farb.-Textil-Chemie 3, 81—82; Ref. Chem. Centr. 75, I,
— [2]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 163—167; Ref. Chem. Centr.
— [3]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1560. — [4]) Chem. News 90, 179; vgl.
Ref.

Farbstoffen, die Vf. unter dem Titel „Schwerkraft und chemische Wirkung“ veröffentlicht hat, veranlassen ihn zu der Annahme, daß die Steigerung der Affinität der mercerisierten *Baumwolle* Farbstoffen gegenüber durch den gesteigerten kolloidalen Charakter der Faser verursacht werde. Mit dieser Anschauung stimmen die Beobachtungen von Schaposchnikoff und Minajeff überein, welche fanden, daß das Verhältnis zwischen der Farbstoffaufnahme bei gewöhnlicher und mercerisierter Baumwolle bei sehr verschiedenen Farbstoffen nahezu konstant ist (100 : 140), ein Beweis dafür, daß es sich hier nicht um chemische Rkk., sondern um rein physikalische Verhältnisse handelt. *Schm.*

Julius Hübner und William J. Pope. Der Glanz, die Färbeeigenschaften und strukturellen Änderungen, welche durch die Behandlung von Baumwolle mit Mercerisierungs- und anderen Flüssigkeiten hervorgerufen werden [1]). — Vff. untersuchten zunächst die Frage, in welcher Weise NaOH von verschiedener Konz. die Aufnahmefähigkeit der Baumwolle für substantive Farbstoffe beeinflußt. Kalte NaOH von 1 Proz. erhöht schon merklich die Verwandtschaft der Faser für Farbstoffe, die Erhöhung nimmt zu bis zu einem Gehalt der NaOH von 26 bis 30° Twaddell. Von hier an ist die Erhöhung der Aufnahmefähigkeit nur noch gering und wird bei 55 bis 70° Tw. stationär. In der Hitze ist die Wirkung der NaOH geringer als in der Kälte. Kochen mit NaOH von 2° Tw. hat keinen Einfluß auf die Aufnahmefähigkeit der Baumwolle für Farbstoffe. Die NaOH bewirkt schon bei starker Verdünnung (1° Tw.) Verkürzung der Faser, die bei 45 bis 50° Tw. am stärksten ist. Die Faser zeigt unter dem Mikroskop gegen NaOH verschiedener Konz. ein charakteristisches Verhalten. Bis zu einer Konz. von 40° Tw. tritt die Quellwirkung der Lauge nach dem Aufdrehen der Faser ein, bei höherer Konz. ist das Umgekehrte der Fall. Zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle ist Quellen, Schrumpfen und Aufwinden der Faser erforderlich. *Schm.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zum Färben mit Schwefelfarbstoffen in der Küpe. [D. R.-P. Nr. 146797] [2]). — Man führt die *Schwefelfarbstoffe* durch Verküpen mit alkalischen Hydrosulfiten in Leukoverbb. über, bringt diese auf die Pflanzenfaserstoffe und entwickelt den Farbstoff entweder durch freiwillige Oxydation, oder durch Behandlung mit Oxydationsmitteln. *Oett.*

Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse in Mülhausen i. E. Verfahren zum Bedrucken von Geweben mit Schwefelfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 148964] [3]). — Der mit fein verteiltem S und Alkalicarbonaten gemischte S-Farbstoff wird eventuell unter Zusatz von Thiosulfat und Sulfocarbonaten aufgedruckt und durch Dämpfen fixiert. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Erzeugung von Weiß- und Buntreserven auf pflanzlichen Gespinsten oder Geweben für Farbstoffe, besonders Schwefelfarben. [D. R.-P. Nr. 153146] [4]). — Um bei in alkalischer Flotte zu ver-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 777—780; Chem. Soc. Ind. J. **23**, 404—411; vgl. JB. f. 1903, S. 1561. — [2]) Patentbl. **25**, 102. — [3]) Daselbst, S. 354. — [4]) Daselbst, S. 1235.

ndenden Farbstoffen, z. B. *Schwefelfarben*, Weiß- und Bunteffekte zu
zeugen, bedruckt man die Ware mit einer Reserve, welche Salze von
tallen (Al, Pb, Cu, Fe, Cr, Ni, Co, Zn oder Mn) enthält, trocknet,
handelt mit Lsgg. von kohlensauren Alkalien, Ätzalkalien oder alkalisch
rkenden Salzen, trocknet abermals scharf und färbt dann in üblicher
eise aus. *Sd.*

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M.
rfahren zur Herstellung weißer und farbiger Reserven. [D. R.-P.
. 147 632][1]). — Hydrazin, Hydroxylamin oder deren Derivate werden
t oder ohne Zusatz geeigneter Farbstoffe und Fixierungsmittel auf
mit Phenolen geklotzte Baumwolle aufgedruckt. Nach dem Trocknen
nt man in Auflsgg. von di- bzw. tetrazotierten Basen ein. *Oett.*

Robert Stewart Carmichael, James Henri Carmichael
d Friedrich Robert Carmichael in Paris. Verfahren zum
pretieren und gleichzeitigen Färben von rohen, gesponnenen oder
webten Gespinstfasern. [D. R.-P. Nr. 149 025][2]). — Man legt die
spinstfasern in ein durch Aufquellen von Caseïn in wäss. Glycerinlsg.
ter Zusatz von Milchsäure, Farbstoffen und eventuell Füllmitteln er-
ltenes Bad ein. *Oett.*

C. R. Eichhorn in Plauen i. V. Verfahren zur Erzeugung ver-
hiedenfarbiger Effekte auf eintönig gefärbten Spitzen. [D. R.-P.
. 149 286][3]). — Die Stellen auf der Ware, welche später weiß erscheinen
len, werden mit die Farbe angreifenden Beizmitteln betupft. *Oett.*

Leopold Cassella u. Comp. in Frankfurt a. M. Verfahren zur
rstellung zweifarbiger Effekte auf Strohgeflechten. [D. R.-P.
. 153 191][4]). — Geflechte aus gespaltenen Halmen werden in einer
lten Lsg. von Sulfinfarben teilweise angefärbt, dann gespült und mit
uren oder Bleichmitteln behandelt. *Sd.*

M. Donner. Nachweis der Beschwerung der Seide[5]). — Man
terscheidet 3 Arten der Seidenbeschwerung: die vegetabilische, me-
lische und die gemischte, d. i. metallische in Verb. mit vegetabilischer.
r vegetabilischen Seidenbeschwerung werden namentlich Zucker und
rbsäure verwandt. Der qualitative Nachweis der Zuckerbeschwerung
ßt sich schon durch den Geschmack führen; die Höhe der Beschwerung
rd gefunden, indem ein bestimmtes Quantum Seide lauwarm gewässert,
nn scharf getrocknet und die Gewichtsabnahme festgestellt wird.
ese ist gleich der Höhe der Beschwerung. Der qualitative Nachweis
r Gerbsäure wird in der Art geführt, daß man die Seide $^1/_2$ Stde. mit
nz verdünnter Sodalsg. auskocht; die filtrierte Sodalsg. wird mit Essig-
ure neutralisiert; bei Ggw. von Gerbsäure entsteht dann durch Ferro-
lfat ein schwarzer Niederschlag. Oder man kocht die Seide mit
Proz. Salzsäure aus, extrahiert die Salzsäurelsg. mit Ä., destilliert
n Ä. ab und fügt zu dem Rückstande 1 Tropfen Eisenchlorid. Zur
etallischen Beschwerung finden Sn und Fe, selten Pb Verwendung.
läßt sich nachweisen, indem man die Seidenprobe mit konz. HCl be-
ndelt und die HCl-Lsg. dann mit H_2S auf Sn prüft. Die metallische

[1]) Patentbl. 25, 20. — [2]) Daselbst, S. 397. — [3]) Daselbst, S. 432. —
Daselbst, S. 1190. — [5]) Textil-Färb.-Zeitg. 2, 583—584.

Beschwerung läßt sich sofort bei der Verbrennung der Seide erkennen. Metallisch beschwerte Seide verbrennt schwierig, an der Asche kann man noch die Struktur des Gewebes oder Fadens erkennen. Ist der geglühte Rückstand weiß, so ist Sn-, ist er braun, Fe-Beschwerung anzunehmen. Nachweis der Metalle im Rückstande in der üblichen Weise. *Schm.*

R. Gnehm. Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu chargierter Seide. (In Gemeinschaft mit W. Dürsteler[1]). — Wie Vf. schon früher nachwies[2]), entzieht Kieselfluorwasserstoffsäure chargierter *Seide* den Chargengehalt weniger energisch als Flußsäure. Vf. hat nun in Gemeinschaft mit W. Dürsteler die Untersuchung bei einer Seide, deren Ursprung, Titer und Chargierungsart bekannt waren, fortgesetzt und gefunden: 1. Es ist bei dieser Seide nicht gelungen, mit Kieselfluorwasserstoffsäure die ganze Charge zu entfernen; es wurden nur 20 bis 65 Proz., je nach den Umständen, abgezogen. 2. Die Versuchsanordnung ist von wesentlichem Einfluß auf die Stärke der Wirkung. 3. Die gewöhnliche (Zinnphosphatsilikatcharge) verhält sich anscheinend anders als ein tonerdehaltiges Erzeugnis. *Schm.*

William Henry Perkin jr. und Whipp Brothers u. Tod Ltd. in Manchester. Verfahren zum Feuersichermachen von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinsten oder Geweben. [D. R.-P. Nr. 150465][3]). — Die Stoffe werden zunächst mit der Lsg. eines zinnsauren Salzes und dann mit einer Lsg. eines löslichen Zn-, Al-, Cu- oder Ni-Salzes, z. B. essigsaurem Zn, $CuSO_4$ usw., behandelt. *Oett.*

William Henry Perkin jr. und Whipp Brothers u. Tod Ltd. in Manchester. Verfahren zum Behandeln von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinsten oder Geweben. [D. R.-P. Nr. 152471][4]). — *Baumwolle* oder deren Gespinste oder Gewebe werden mit einer Lsg. von zinnsaurem Salz durchtränkt, getrocknet und mit einem Ammoniumsalz in der Wärme behandelt. *Sd.*

Robert Weiß in Kingersheim, Ober-Elsaß. Verfahren zum Bleichen von vegetabilischen Faserstoffen. [D. R.-P. Nr. 147821][5]). — Man behandelt die vegetabilischen Faserstoffe mit heißer Strontianlauge, welche eventuell gleichzeitig Baryt, Kalk, NaOH, KOH, LiOH oder NH_3 enthält, wobei man die Fl. beständig in kreisender Bewegung erhält. *Oett.*

Gustav Steinberger in Schweidnitz. Verfahren zum Bleichen von Fasern, Gespinsten und Geweben in geschlossenen Kesseln. [D. R.-P. Nr. 150087][6]). — Das Arbeitsgut wird unter abwechselnder Änderung des Druckes im Behandlungsgefäß mit kreisender, luftleer gemachter Kochflüssigkeit und unmittelbar darauf mit kreisender, luftleer gemachter Bleich- und Waschflüssigkeit unter steter Innehaltung eines höheren Druckes als des atmosphärischen behandelt. Auf diese Weise wird der Luftzutritt während des gesamten Bleichverfahrens vermieden und die Faser vollständiger durchdrungen, ohne dabei angegriffen zu werden. *Oett.*

---

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 258—259; Ref. Chem. Centr. 75, II, 677. — [2]) JB. f. 1903, S. 1559. — [3]) Patentbl. 25, 716. — [4]) Daselbst, S. 1123; vgl. auch voranstehenden Auszug. — [5]) Patentbl. 25, 102. — [6]) Daselbst, S. 964.

Eugène Crochet in Brüssel. Verfahren zum Rotten und Entsten von pflanzlichen Gespinstfasern. [D. R.-P. Nr. 146956][1]). — ie Fasern werden in ein aus W., Kalkwasser, Ätzkali und Soda beehendes Bad getaucht, gespült, hierauf in ein warmes Seifenbad geacht und abermals gespült. Dadurch bildet sich zwischen den eigentchen Fasern und den holzartigen Teilen eine unl. Harzkalkseife, welche i der nachherigen mechanischen Behandlung der Faser in ein leicht rreibliches Pulver zerfällt. *Oett.*

A. Barillé. Gründe für die Veränderung der Gewebe bei der esinfektion in der Dampfkammer und durch schweflige Säure[2]). — f. kommt zu dem Resultat, daß die Anwendung von schwefliger Säure ır Desinfektion leinener und baumwollener Gewebe zu verwerfen ist, die schweflige Säure leicht in Schwefelsäure übergeht, die dann esonders in der Dampfkammer die Gewebe rasch zerstört. Unter dem influß gespannten Dampfes wirken auch Metallsalze von starken äuren zerstörend auf die Gewebe ein, so daß auch diese bei der Dampfesinfektion ferngehalten werden müssen. Vf. empfiehlt zu Desinfekonszwecken ein Gemisch von 200 g Kresol, 100 g grüner Seife, 500 g ristallinischer Soda, 10 l W. *Schm.*

Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution. Gerbstoffe.

Wilhelm Zopf. Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (Zwölfte Miteilung[3]). — 1. *Leprantha impolita* (Ehrh.) Körber. Aus dem ätherischen xtrakt der Flechtenmasse wurden folgende Substanzen isoliert: *Lecanoräure* (2 Proz.), eine neutrale Substanz, das „*Lepranthin*“, $C_{25}H_{40}O_{10}$, Smp. 83° (0,6 Proz.), eine Säure, „*Lepranthasäure*“, $C_{20}H_{32}O_2$, Smp. 111 bis 12° (0,7 Proz. der lufttrockenen Flechte). 2. *Evernia illyrica* Zahlbr. us dem ätherischen Extrakt der Flechte wurden isoliert: *Atranorsäure* $^1/_2$ Proz.), *Divaricatsäure* ($5^1/_2$ Proz. der lufttrockenen Flechte). 3. *Pertuıria Wulfenii (DC.).* Der ätherische Auszug ergab *Thiophaninsäure* und inen farblosen Anteil. 4. *Diploicia canescens* (Dicks.). Der ätherische uszug ergab: *Diploicin*, neutraler Körper, Smp. 225° ($^3/_4$ Proz.), *Catochin*, neutraler Körper, Smp. 214 bis 215° (0,01 Proz.), Kohlehydrat (?), *ltranorsäure* (0,3 Proz. der lufttrockenen Flechte). 5. *Phlyctis argena* Ach.) Körber. Der ätherische Auszug ergab: *Salazinsäure.* 6. *Cetraria ivalis* (L.) Ach. Der ätherische Auszug ergab weder *Protolichesterinsäure* och *Protocetrar-* oder *Cetrarsäure.* 7. *Cetraria stuppea* (Fw.). Der ätheische Auszug ergab *Protolichesterinsäure* und einen nichtsauren Körper, mp. 197 bis 198°. 8. *Cetraria aculeata* (Schreber) Fr. Der ätherische uszug ergab: *Protolichesterinsäure.* 9. *Cladonia squamosa* (Hoffm.) *ar. ventricosa* Schaer. enthält *Usninsäure* und *Squamatsäure.* 10. *Xanhoria lychnea* (Acharius) Th. Fries *var. pygmaea* (Bor.). Der Chloroormauszug enthielt *Parietin* ($1^1/_2$ Proz. der lufttrockenen Flechte). 1. *Gasparrinia elegans* (Link) Tornab. Der Chloroformauszug entielt einen weißen Körper und *Parietin* (etwa 1,3 Proz. der lufttrockenen

---

[1]) Patentbl. **25**, 8. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 531—538. — [3]) Ann. hem. **336**, 46—85; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1562.

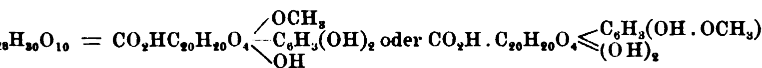
Flechte). 12. *Lecidea aglaeotera* (Nyl.), der Ätherauszug enthielt: *Roccellsäure* (6½ Proz.), der alkoholische Auszug *Cetrarsäure* (0,9 Proz. der lufttrockenen Flechte). 13. *Stereocaulon alpinum* Laurer. Der ätherische Auszug ergab: *Stereocaulsäure* (0,8 Proz.) und *Atranorsäure* (2 Proz. der lufttrockenen Flechte). 14. *Usnea florida* (L.). Der ätherische Auszug ergab: *Usninsäure*, *Hirtellsäure*, Smp. 207°, und eine Säure vom Smp. 200°; die Hirtellsäure wurde auch in *Parmelia obscurata* Ach. gefunden. *Schm.*

Wilhelm Zopf. Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (Dreizehnte Mitteilung[1]). — Der *Rhizocarpsäure* kommt entsprechend den früher mitgeteilten Analysen[2] die Formel $C_{26}H_{20}O_6$ zu; der analytische Befund Hesses[3]) ist auf Unreinheit des angewandten Materials zurückzuführen. *Pseudevernia ericetorum* (Fr.) Zopf. Der Ätherauszug enthält: Atranorsäure, unl. in 60%igem A., und zwei in A. l. Substanzen: *Physodalin* und einen Bitterstoff. *Lepraria chlorina* Stenhammar; der Ätherauszug enthielt *Calycin*, *Vulpinsäure* und eine Säure vom Smp. 124 bis 125°, sehr ll. in kaltem Aceton, l. in konz. SO_4H_2 gelblich, beim Erwärmen rotbraun, aber keine Leprarsäure; in derselben Flechte anderer Herkunft wurde Calycin, Vulpinsäure und eine farblose Säure gefunden. *Lepraria flava* (Schreber) Ach. *f. quercina* enthält Calycin, *Pinastrinsäure*, *Calyciarin*, Smp. 282°, rhombische, silberglänzende, winzige Blättchen, wenig l. in Bzl. und Chlf. *Lecanora varia* (Ehrh.) enthält *Psoromsäure* und Usninsäure. *Catocarpus oreïtes* (Wainio) Zopf enthält Rhizocarpsäure und Psoromsäure. *Parmelia saxatilis* (L.) Ach. (Imbricaria retiruga D. C. Fl. fr. 389). Diese Benennung kommt der früher untersuchten[4]) und als P. saxatilis var. sulcata bezeichneten Flechte zu. *Usnea Schraderi* Della Torre und Graf Sarnthein enthält *Usnarsäure* und Usninsäure, sowie einen dritten, farblosen Körper. *Ochrolechia pallescens var. parella* (L.) enthält *Variolarsäure* identisch mit *Ochrolechiasäure* von Hesse. *Parmelia revoluta* (Floerke) enthält Atranorsäure und *Gyrophorsäure*. *Parmelia pilasella* (Hue) enthält Atranorsäure und einen Bitterstoff, *Pilasellsäure*, Smp. 245° unter Zers. *Stictina gilva* (Thunb.) enthält *Stictinin*, Smp. 160 bis 161°, weiße, feine Nädelchen (aus Bzl.), sehr schwer l. in kaltem Ä., A.; ferner *Stictaurin*. *Calycium hyperellum* (Ach.) enthält Rhizocarpsäure. *Schm.*

O. Hesse. Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Neunte Mitteilung[5]). — Der Ätherauszug von *Cladonia squamosa* (Hoffm.) *d) frondosa* (Nyl) ergab als einzigen charakteristischen Bestandteil: *Squamatsäure*. In *Cladonia (Cladina) destricta* (Nyl) fand Vf. Squamatsäure, *l-Usninsäure*, einen indifferenten Körper „*Cladestin*", Smp. 252°, und ein Pigment, das sich in Ä., A., Bzl., Chlf. violettrot löst. Diese Angaben stehen zum Teil in Widerspruch mit den Ergebnissen von Zopf[2]). — Aus *Cladonia furcata* (Huds.) Fr. *β) racemosa* b) *recurva* (Hoffm.) wurden außer Chlorophyll keine Verbb. identifiziert. In *Cetraria islandica* (L.) wurde, wie in anderen Cetrarien, *Proto-α-lichesterinsäure*, $C_{18}H_{30}O_5$, Ba-Salz, $(C_{18}H_{29}O_5)_2Ba$.

[1]) Ann. Chem. **338**, 35—70. — [2]) Daselbst **284**, 116; JB. f. 1895, S. 2125. — [3]) J. pr. Chem. [2] **58**, 515; JB. f. 1898, S. 2153 ff. — [4]) Ann. Chem. **295**, 276; JB. f. 1897, S. 2848. — [5]) J. pr. Chem. [2] **70**, 449—502; vgl. JB. f. 1903, S. 1562.

funden; ferner ist in der Flechte Fumarsäure, gebunden an Protorarsäure, als „*Fumarprotocetrarsäure*“, $C_{62}H_{50}O_{35} = C_{62}H_{46}O_{33} + 2H_2O$, thalten. Diese bräunt sich bei 240° und wird bei 260° schwarz; cht spaltbar in Fumarsäure und *Protocetrarsäure*, $C_{54}H_{42}O_{27}$; letztere rd bei 250° schwarz, ohne zu schmelzen; Ba-Salz, $(C_{54}H_{39}O_{27})_2Ba_3$ d $C_{54}H_{38}O_{27}Ba_2$. Ca-Salz, $(C_{54}H_{39}O_{27})_2Ca_3$. *Trimethylprotocetrarure*, $C_{54}H_{39}O_{22}(OCH_3)_3 = C_{57}H_{48}O_{22}$, wird bei 240°, ohne zu schmelzen, s Fumarprotocetrarsäure (1 g) und Methylalkohol (15 ccm) bei 100° Rohr erhalten, gibt beim Erhitzen mit A. + SO_4H_2 *Trimethylcetrol*, neben Polytrimethylcetrol. K-Salze der Trimethylprotocetrarsäure, $H_{45}O_{27}K_3$ und $C_{57}H_{43}O_{27}K_5$. Trimethylcetrol, $C_{54}H_{46}O_{20}$; seine dung aus Trimethylprotocetrarsäure entspricht der Gleichung: $H_{48}O_{27} = C_{54}H_{46}O_{20} + 3CO_2 + H_2O$. *Dimethylprotocetrarsäure*, $H_{40}O_{25}(OCH_3)_2 = C_{56}H_{46}O_{27}$, wird bei 260° schwarz, ohne zu melzen; aus Fumarprotocetrarsäure (2 g), CO_3HK (1,2 g), Methylkohol (200 ccm) am Rückflußkühler. K-Salz, 3 K-At. auf 1 Mol. ure. *Triäthylprotocetrarsäure*, (Cetrarsäure), $C_{54}H_{39}O_{24}(OC_2H_5)_3$ $C_{60}H_{54}O_{28}$, wird bei 260° schwarz, ohne zu schmelzen. K-Salz, $H_{51}O_{27}K_3$. *Diäthylprotocetrarsäure*, analog der Dimethylverb. darstellt, $C_{54}H_{40}O_{25}(OC_2H_5)_2 = C_{58}H_{50}O_{27}$, wird bei 250° ganz schwarz, ne zu schmelzen. K-Salz, $C_{58}H_{47}O_{27}K_3$. Ba-Salz. *Diäthylcetrol* aus Diylprotocetrarsäure oder Fumarprotocetrarsäure (je 1 g) mit 97%igem (15 ccm) und SO_4H_2 (0,5 ccm) bei 100° im Rohr, neben *Polydiäthylrol*. *Diäthylcetrol*, $C_{51}H_{38}O_{18}(OC_2H_5)_2 = C_{55}H_{48}O_{20}$, zers. sich bei wa 250°. *Polydiäthylcetrol*, $C_{110}H_{96}O_{40}$. Vf. folgert aus vorstehenden rsuchen, daß Cetraria islandica keine Cetrarsäure enthält, daß sich ese vielmehr erst bei der Extraktion der Flechte mit A. bildet. *Parlia saxatilis* (L.) enthält *Parmatsäure*. *Parmelia Borreri*, Turn. enthält 4,37 Proz. *Lecanorsäure* und 0,13 Proz. *Atranorin*. *Parmelia ctorum*, Despreaux (Nyl.), enthält 22 bis 24 Proz. *Lecanorsäure* und *ranorin*. *Parmelia perlata* (L.) enthält Atranorin und *Perlatsäure*, $_7H_{27}O_9OCH_3 + 2H_2O = C_{28}H_{30}O_{10} + 2H_2O$, Smp. 100 bis 105°, i langsamem, 125 bis 130° bei schnellem Erhitzen. K-Salz, $C_{28}H_{29}O_{10}K$ $2H_2O$. Cu-Salz, $(C_{28}H_{29}O_{10})_2Cu$. Ag-Salz: $C_{28}H_{29}O_{10}Ag$; Pb-Salz: $[(C_{28}H_{29}O_{10})_2Pb] + PbO$. Äthylester, $C_{30}H_{34}O_{10}$, Smp. 56 bis 58°. *iacetylperlatid*, $C_{32}H_{32}O_{11}$, Smp. 55°, aus wasserfreier Perlatsäure durch ssigsäureanhydrid nach der Gleichung $C_{28}H_{30}O_{10} + C_4H_6O_3 = C_{28}H_{26}$ $(_2H_3O)_2O_9 + 2H_2O$. *Perlatol*, $C_{27}H_{30}O_8$, aus Perlatsäure durch CO_2-bspaltung mittels $Ba(OH)_2$. Smp. 80°. Die Formel der Perlatsäure t wohl folgendermaßen aufzulösen:



$$_{28}H_{30}O_{10} = CO_2HC_{20}H_{20}O_4 \begin{cases} OCH_3 \\ C_6H_3(OH)_2 \\ OH \end{cases} \text{oder } CO_2H \cdot C_{20}H_{20}O_4 \begin{cases} C_6H_3(OH \cdot OCH_3) \\ (OH)_2 \end{cases}$$

ußer der Perlatsäure enthält Parmelia perlata noch eine Säure vom Smp. wa 100°, verschieden von Zopfs Imbricarsäure[1]). *Parmelia caperata* .) enthält *d-Usninsäure*, *Caprar-* und *Caperatsäure*. *Sticta Pulmonaria* .) Schaerer enthält „*Stictasäure*“ (0,16 Proz.), $C_{18}H_{14}O_9 = C_{17}H_{11}O_8$ CH_3, Smp. 264° unter Zers. K-Salz, $C_{18}H_{13}O_9K$. Ba-Salz, $(C_{18}H_{13}O_9)_2Ba$.

[1]) Ann. Chem. **321**, 58.

Aspicilia gibbosa (Kbr.) enthält neben geringen Mengen einer Säure, deren A.-Lsg. durch $FeCl_3$ blau gefärbt wird, „*Aspicilsäure*", Smp. 119° (Menge sehr gering) und einen indifferenten Körper (Hauptmenge) „*Aspicilin*", Smp. 150°. *Urceolaria scruposa var. vulgaris* (Ach.) enthält Lecanorsäure und Atranorin. Na-Salz der Lecanorsäure, $C_{16}H_{13}O_7Na + 4H_2O$. *Chiodecton sanguineum* (Sw.) Wainio = *Ch. rubrocinctum* (Ehrh.) enthält *Chiodectonsäure*, $C_{14}H_{18}O_5$, und *Chiodectin*, einen indifferenten Körper vom Smp. 120°. *Pertusaria dealbata* (Nyl.) enthält kein Orcin. *Schm.*

O. Hesse. Berichtigung (zu vorstehender Arbeit[1]). — Der *Stictasäure* kommt nicht die Formel $C_{18}H_{14}O_9$, sondern $C_{19}H_{14}O_9 = C_{18}H_{11}O_8OCH_3$ zu. K-Salz, $C_{19}H_{13}O_9K$, Ba-Salz, $(C_{19}H_{13}O_9)_2Ba$. *Schm.*

L. Palmans. Ein neuer Giftstoff[2]). — Die Rinde eines sehr großen, Bokunku genannten Baumes, anscheinend einer Mimosenart, wird von den Eingeborenen am Kongo zu Gottesurteilen in Diebstahlsfällen in der Art benutzt, daß dem Verdächtigen eine Paste aus der Rinde auf die Augen gelegt wird. Nur der Schuldige erblindet. Vf. fand in der Rinde einen saponinartigen Stoff, der in A. l. ist und in gereinigtem Zustande schon innerhalb 10 Minuten wirkt; er führt bei Meerschweinchen milchige Trübung des ganzen Auges und Eiterung herbei. *Schm.*

Hermann Kunz-Krause. Über das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreich[3]). — Aus dem Destillationsrückstand, der bei der fabrikmäßigen Darst. des Tannins aus Galläpfeln hinterbleibt, kann eine neue Säure, die „*Cyklogallipharsäure*", gewonnen werden (siehe das folgende Referat). Diese Säure ist deshalb besonders interessant, „weil in ihr der erste Vertreter einer neuen Gruppe natürlich vorkommender Pflanzenstoffe, nämlich der cyklischen Fettsäuren, vorliegen dürfte". Dieser Körper vereinigt in sich den Charakter von aliphatischen Verbb. mit dem der aromatischen, bzw. hydroaromatischen. Vf. hält es für möglich, daß derartige Zwitterverbb. eine allgemeine Verbreitung im Pflanzenreiche haben und daß sie die Ausgangsmaterialien darstellen, „aus denen durch späteren Zerfall einerseits die eigentlichen Fettkörper und andererseits die rein aromatischen Stoffwechselprodd. der vegetabilischen und tierischen Zelle entstehen". *Schm.*

Hermann Kunz-Krause und Paul Schelle. Über die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure[4]). — Die aus dem eben erwähnten Destillationsrückstand gewonnene neue Säure, die *Cyklogallipharsäure*, $C_{21}H_{36}O_3$, Smp. 89°, gibt neutrale Alkalisalze; ihre alkoholische Lsg. hinterläßt auf Filtrierpapier einen Fleck; sie wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt; beim Erhitzen mit SO_4HK entsteht Acroleïn; doch läßt sich Glycerin durch bloße Verseifung aus dem Mol. der Säure nicht abspalten. Ag-Salz, $C_{21}H_{35}O_3Ag$; Ca-Salz, $(C_{21}H_{35}O_3)_2Ca$. Die Verb. ist eine Monoxymonocarbonsäure.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 561. — [2]) Bull. de l'Assoc. belge des chim. 18, 229—232; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1550—1551. — [3]) J. pr. Chem. [2] 69, 385—386; Arch. Pharm. 242, 256—257. — [4]) J. pr. Chem. [2] 69, 387—432; Arch. Pharm. 242, 257—288.

Acetylderivat, $C_{23}H_{38}O_4$, Smp. 71°, gibt keine $FeCl_3$-Rk. Ag-Salz, $C_{23}H_{37}O_4Ag$. Molekularverb. der Säure mit Pyridin: $C_{21}H_{36}O_3 . C_5H_5N$, Smp. 80°. *Cyklogallipharsäureäthylester*, $C_{23}H_{40}O_3$, Smp. 37°; gibt mit $FeCl_3$ violette Färbung. Die Cyklogallipharsäure nimmt 2 At. J auf, enthält also eine Doppelbindung. Bei der Einw. von Br findet Substitution statt von H durch Br und Addition von Br statt unter Bildung von $C_{21}H_{35}O_3Br_3$, Smp. 61°. Bromierung des Äthylesters führt zu $C_{23}H_{38}O_3Br_2$, Smp. 46°. Die Einw. von Salpetersäure auf Cyklogallipharsäure führt zu einem α-Derivat, $C_{15}H_{23}(NO_2)_2(OH) = C_{15}H_{24}O_5N_2$, Smp. 63,5°, und zu dem isomeren β-Derivat, $C_{15}H_{24}O_5N_2$, Smp. 59,5°. Bei der Einw. von Salpetersäure auf Cyklogallipharsäure entstehen als Nebenprodd. n-Buttersäure und Oxalsäure. Durch Einw. von aktiviertem Al (10 g) nach Wislicenus[1]) auf die alkoholische Lsg. der Dinitrocyklogallipharsäure (10 g in 100 g A.) entsteht eine dunkelgrüne Nitroamidoverb., $C_{15}H_{23}NO_2(NH_2)(OH) + H_2O$, Smp. 47°, leicht oxydierbar; entsteht auch durch Zinkstaub in A. *Abbau der Cyklogallipharsäure*: Durch Erhitzen der Säure auf 200° entsteht unter Abspaltung von H_2O und CO_2 nach der Gleichung: $2C_{21}H_{36}O_6 = CO_2 + H_2O + C_{41}H_{70}O_8$, eine Verb. $C_{41}H_{70}O_8$, *Cyklogallipharsäureketoanhydrid*, Smp. 48°, es reagiert nicht mit $FeCl_3$. Durch schnelles Erhitzen der Cyklogallipharsäure (1 Mol.) auf 250° entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. CO_2 das *Cyklogallipharol*, $C_{20}H_{36}O$, Smp. 46°; dasselbe ist unl. in Alkalien, reagiert nicht mit $FeCl_3$ und NH_2OH. Bei der trockenen Dest. des Calciumsalzes der Säure entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}, und *Cyklogallipharol*. Beim Verschmelzen der Säure (5 g) mit KOH (30 g) bei 250 bis 350° entstehen Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Oxalsäure, CO_2; bei 300° auch Cyklogallipharol und vielleicht 1, 3-Dimethyl-4-oxybenzol; Cyklogallipharol entsteht aus der Säure auch durch Erhitzen mit wäss. KOH unter Druck. Bei der Oxydation der Säure mit MnO_4K entstehen *Gallipharsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$, Smp. 54°, eine Hexadecylsäure, Ag-Salz, $C_{16}H_{31}O_2Ag$, ferner n-Buttersäure, Oxalsäure, Glycerin. Bei der Dest. der Cyklogallipharsäure mit Zn-Staub entstehen m-Xylol, Naphtalin und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Die Cyklogallipharsäure wird nicht durch Natriumamalgem, wohl aber durch JH zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff reduziert. Die Cyklogallipharsäure besitzt wahrscheinlich eine analoge Konstitution wie die von Knoevenagel und anderen dargestellten Cyklohexencarbonsäuren. *Schm.*

K. G. v. Küylenstjerna. Über die Galbanumsäure[2]). — Die dem Vf. von Hirschsohn überlassene *Galbanumsäure*, gelbweiße, sublimierbare Nädelchen vom Smp. 155 bis 156°, ist ll. in A., Ä., Bzl., Ligroin, Chlf. und Eisessig; sehr schwache Säure; die Analysenzahlen entsprechen den Formeln: C_6H_9O, $C_{13}H_{20}O_2$, $C_{20}H_{30}O_3$; indifferent gegen $FeCl_3$, $Pb(CH_3CO_2)_2$, MnO_4K, Liebermanns Phenolreagens. Die chemische und physikalische Untersuchung bot keinen sicheren Anhalt zur Bestimmung der Molekulargröße. Ag-Salz; Analyse entspricht $C_{13}H_{19}AgO_2$. Die Analyse der übrigen Salze ergab keine stimmenden Zahlen. Die Säure enthält keine Ester-, Anhydrid- und Phenolgruppen. *Schm.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 54, 55; JB. f. 1896, S. 120. — [2]) Arch. Pharm. 242, 533—537.

Frederick Belding Power und Frank Tutin. Chemische Untersuchung der Gymnemablätter[1]). — In den Blättern von *Gymnema sylvestre* (Br.) wurden gefunden außer l-Quercit[2]): *Hentriakontan*, $C_{31}H_{64}$, Smp. 68°, Ameisensäure, Buttersäure, i-Glucose und eine „*Gymnemasäure*" genannte, nicht rein erhaltene, anscheinend nicht einheitliche Verb.; dieselbe ist verschieden von Hoopers[3]) Gymnemasäure, ein grünlichbraunes Harz, Smp. zwischen 150 und 175°, l. in Alkali; beim Schmelzen mit Alkali entstehen: Essigsäure, Protokatechusäure, p-Oxybenzoësäure; bei der Oxydation mit alkalischem MnO_4K: Ameisensäure. *Schm.*

C. Mannich und W. Brandt. Über die Wurzel von Heteropteris pauciflora Juss., eine neue Verfälschung der Ipecacuanha[4]). — Die in der Ipecacuanha als Verfälschung derselben nachgewiesene *Wurzel* der zur Familie der Malphigiaceen gehörenden *Heteropteris pauciflora* unterscheidet sich von der echten Ipecacuanha durch das Fehlen von Stärke und Oxalatnadeln, sowie durch das Vorhandensein von Oxalatdrusen, Farbstoffzellen, echten Gefäßen und größeren Mengen von Holzparenchym. Nach dem Befund der Vff. enthält sie keine Alkaloide, dagegen einen mit $FeCl_3$ sich grün färbenden Gerbstoff, ein der Stärke oder dem Dextrin ähnliches, aber linksdrehendes Kohlehydrat, und einen in konzentrisch angeordneten Nadeln kristallisierenden, N-haltigen Körper vom Smp. 109°. *Wt.*

C. Mannich. Über ein hochmolekulares Kohlehydrat aus der Wurzel von Heteropteris pauciflora[5]). — Das aus der Wurzel der Heteropteris pauciflora gewonnene, *Heteropterin* benannte Kohlehydrat besitzt die Zus. $C_6H_{10}O_5 \cdot {}^1/_6\, H_2O$. Es stellt ein weißes, im Äußeren der Stärke ähnliches, aus mikroskopischen Körnern bestehendes, äußerst hygroskopisches Pulver von schwachem, nicht süßem Geschmack dar, ist ziemlich ll. in kaltem, sehr ll. in sd. W. und zers. sich bei 210°. Es reduziert Fehlingsche Lsg. nur spurenweise, gibt mit Barytwasser einen weißen Niederschlag, reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Wärme, gibt mit Phenylhydrazin und NaCl in schwach essigsaurer Lsg. nur eine geringe Menge Osazon und ist in unveränderter Form nicht gärungsfähig. Es scheint aus einem Gemisch von Kondensationsprodd. der Lävulose zu bestehen, da es bei der Hydrolyse ausschließlich Lävulose liefert. *Wt.*

C. Pomeranz und F. Sperling. Über das Lactucon[6]). — Vff. wiesen nach, daß das von ihnen aus dem Lactucarium germanicum isolierte *Lactucon*, $C_{23}H_{36}O_2$, der Essigester eines *Lactucol* genannten einwertigen Alkohols, $C_{21}H_{33}$—OH, ist, welcher sich von einem Kohlenwasserstoff, $C_{21}H_{34}$, ableitet. Da das *Lactucon* nur 2 At. Br addiert, erscheint die Annahme berechtigt, daß dasselbe im Mol. nur eine doppelte Bindung enthält. *Lactucon*, rein weiße, kleine, zarte Nadeln, l. in Ä., Bzl., Chlf., P. Ä., CS_2 und sd. A., unl. in W., Smp. 184°, erwies sich als rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{18} = 50°$. *Lactucol*, durch Verseifen des Lactucons mit alkoh. KOH, weiße, zarte Nadeln, Smp. 154,5°, gibt beim Kochen

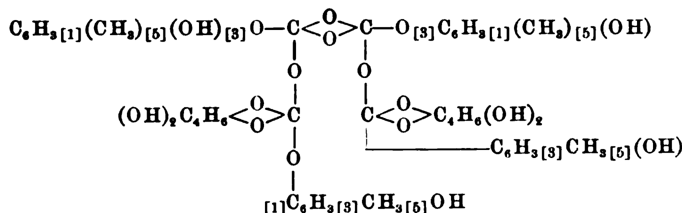
---

[1]) Pharm. J. [4] 19, 234—239; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1418—1419. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 624. — [3]) Pharm. J. [3] 17, 867; Chem. News 59, 159; JB. f. 1889, S. 2100. — [4]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 14, 297—302; Ref. Chem. Centr. 75, II, 347. — [5]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 14, 302—308; Ref. Chem. Centr 75, II, 347. — [6]) Wien. Akad. Ber. 113, IIb, 421—428.

: Essigsäureanhydrid wieder Lactucon. *Dibromverb.*, $C_{23}H_{36}O_2Br_2$, ine, gelblich gefärbte, beim Erhitzen sich zers. Kristallnadeln. *Wt.*

Friedrich Sperling. Über das Lactucon[1]). — Reines *Lactucon* rde in folgender Weise gewonnen: Maceriertes Lactucarium germani- a wurde drei bis vier Wochen lang mit der zehnfachen Gewichts- nge P. Ä. extrahiert, der Auszug zur Hälfte eingedampft. Die sich scheidenden körnigen Kristalle wurden mehrmals aus heißem A., an unter Zusatz von Tierkohle aus Ä. und schließlich aus heißem A. kristallisiert. Im übrigen deckt sich die Abhandlung inhaltlich mit vorangehend referierten. *Schm.*

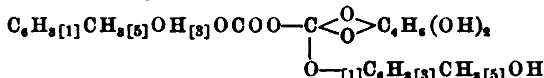
Paul Juillard. Über das Erythrin[2]). — Vf. fand, daß man un- ändertes *Erythrin* aus den Flechten nur dadurch erhält, daß man mit Ä. gewaschenen Orseilleflechten in der Kälte mit A., Aceton oder sigsäure auszieht. Das so erhaltene Erythrin ist verschieden von dem rch Kalkbehandlung erhaltenen. Zus. $C_{40}H_{44}O_{20} + 2H_2O$; Smp. 146 148°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; wird durch Erd- alien (CaO) hydratisiert zu $C_{40}H_{46}O_{21}$; dieser letztere Körper zerfällt ter Verlust von 1 Mol. H_2O in A.-Lsg. in 2 Moll. einfaches Erythrin, $H_{22}O_{10} + H_2O$, Smp. 138°. Alle drei Verbb. zeigen verschiedene slichkeit, geben aber alle in Phenollsg. unter 60°, in A.-Lsg. bei 80° iche Moll. *Pieroerythrin* und *Phenyl-*, bzw. *Äthylorsellat.* Diese Tat- hen sind mit der Erythrinformel von Hesse: $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$, nicht einbar; sie werden erst verständlich, wenn man die Verbb. als Deri- te der Orthokohlensäure auffaßt, in denen die hydratisierte Orsellin- re sich wie eine dreibasische bzw. dreiatomige Säure verhält; diese rivate würden gleichzeitig Äther des Erythrits und Anhydride sein; zteres geht aus der Leichtigkeit hervor, mit der sie durch Alkohole d Phenole esterifiziert werden. Vf. gibt folgende Konstitutionsformeln: *Hydratisierte Orsellinsäure,* $C_6H_{3[1]}CH_{3[5]}OH_{[3]}O{-}C(OH)_3$. 2. *Piero- thrin,* $C_6H_{3[1]}CH_{3[5]}OH_{[3]}O{-}C(OH)<^{O}_{O}>C_4H_6(OH)_2$. Auf Grund ser Formeln ergibt sich für die *β*-Orsellinsäure und das *β*-Piero- thrin von Mentschutkin und Lamparter folgende Konstitution: Orsellinsäure, $C_6H_{3[1]}CH_{3[5]}OH_{[3]}(CH_3)_{[3]}OC(OH)_3$. *β*-Pieroerythrin, $H_{3[1]}CH_{3[5]}(OH)_{[4]}CH_{3[3]}OC{<}\overset{O}{\underset{O}{-O-}}{>}C_4H_6OH$. Das natürliche Erythrin ein Dianhydridderivat der Anhydroorthodicarbonsäure und von Orcin d Pieroerythrinsäure gebunden, gemäß der Formulierung:



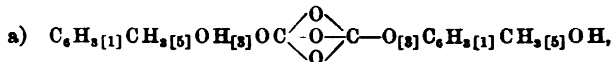
---

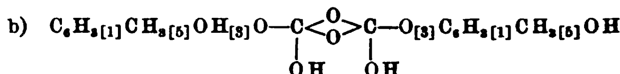
[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 42, 249—252, 273—277; Ref. Chem. Centr. , I, 1162. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 610—615.

Der hieraus durch Säuren erhaltene Körper, die *Anhydrodierythrinsäure*, unterscheidet sich von obiger Verb. nur dadurch, daß die horizontal geschriebene Gruppe $_{[3]}-O-C<^{O}_{O}>C-O_{[3]}$ übergegangen ist in $_{[3]}O-C<\overset{O}{OHHO}>C-O_{[3]}$. Dem einfachen Erythrin, Smp. 138°, kommt die Formulierung



zu. Der *Lecanorsäure* kommt eine der beiden Formeln:



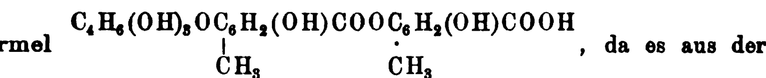


zu. *Schm.*

Ronceray. Über einige Bestandteile der Orseilleflechten[1]). — Vf. gibt zunächst ein Verfahren zur Darst. der *Lecanorsäure* aus den Flechten an; die Lecanorsäure wird mit warmem 95%igem A. extrahiert und mit Tierkohle gereinigt; von der Rocellsäure wird sie durch Behandeln mit $Ca(OH)_2$ getrennt, das nur Lecanorsäure aufnimmt. Vf. gewinnt das Erythrin durch direkte Behandlung der Flechten mit sd. 20%iger Essigsäure. Erythrin zers. sich langsam über 100°; Smp. 164° (im Maquenneschen Block). Lecanorsäure, Smp. 201° (ebenso bestimmt). Vf. bestätigt die Resultate der Untersuchungen Hesses über die Ggw. des Erythrins bzw. der Lecanorsäure in den Flechten[2]): *Rocella Montagnei* (Bel.), *R. tinctoria* (D C.), *Dendrographa leukophaea* (Darbish); in diesen ist außerdem Orcin in geringer Menge enthalten. *Schm.*

O. Hesse. Über einige Orseilleflechten und deren Chromogene[3]). — Vf. gibt zu den Arbeiten von Ronceray[4]) und Juillard[4]) Ergänzungen und Berichtigungen. Gegenüber Ronceray, der der Ansicht ist, daß zur Orseille- und Lackmusfabrikation nur die drei Flechten *Rocella Mantagnei* (Betenger), *Roc. tinctoria* (D C.) und *Dendrographa leukophaea* (Darbishire) verwandt würden, führt Vf. aus, daß vielmehr die vier Flechten *Roc. Montagnei*, *Roc. fuciformis*, *Roc. perunsis* und *Roc. tinctoria* in Frage kommen, daß dagegen die von Ronceray angeführte Dendrographa leukophaea überhaupt kein Chromogen enthält. Ob *R. Montagnei* eine andere Species ist als *fuciformis* (Ach.), ist ungewiß. Als Chromogene finden sich in den drei ersten der vier Flechten Erythrin, in der letzten Lecanorsäure, die Schmelzpunktsangaben von Ronceray über diese beiden Körper sind unrichtig. Die Orseilleflechten enthalten wahrscheinlich kein Orcin. Gegenüber Juillard weist Vf. dem Erythrin die Formel $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$ zu. Er faßt das Erythrin als *Erythrolecanorsäure* auf entsprechend der

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1097—1103. — [2]) J. pr. Chem. [2] 57, 257 und 264; JB. f. 1895, S. 2131. — [3]) Ber. 37, 4693—4696. — [4]) Vgl. die voranstehenden Referate.



rmel $C_4H_6(OH)_3OC_6H_2(OH)COOC_6H_2(OH)COOH$ (mit CH_3, CH_3), da es aus der Lsg. durch $KHCO_3$-Lsg. ausschüttelbar ist. Dementsprechend wird *croerythrin* als *Erythroorsellinsäure* aufgefaßt. *Schm.*

Arthur George Perkin. Notiz über die Katechine [1]). — Vf. d, daß das von ihm als *Acakatechin* bezeichnete Akazienkatechin [2]) e *Pentaacetylverb.*, $C_{15}H_9O_6(C_2H_3O)_5$, farblose Nadeln, Smp. 158 bis 3°, und einen *Tetramethylester*, $C_{15}H_{10}O_2(OCH_3)_4$, farblose Prismen, p. 152 bis 153°, bildet. *Wt.*

H. Seyffert. Der Gerbstoff des Gerstenkorns [3]). — Vf. hat den *rbstoff* aus Gerste mit 75%igem Methylalkohol extrahiert. Derselbe ll. in Methyl- und Äthylalkohol, wl. in W. und absolutem A., unl. Ä., Chlf. und P. Ä.; seine alkoh. Lsg. ist tiefrot gefärbt und gibt mit Cl_3 einen schmutzig blaugrünen Niederschlag. Die mit Proteïden der rste entstehenden Niederschläge sind in der Wärme l. *Wt.*

Eduard Heckel und Fr. Schlagdenhauffen. Über ein Copalrz und ein neues Kino, von denen das erstere aus den Früchten, das eite aus der Rinde von Dipteryx odorata Willd. gewonnen wird [4]). — . wiesen darauf hin, daß die Dipteryx odorata Willd. außer dem stark marinhaltigen Samen 2 Sekrete liefert, ein *Copalharz* und ein *Kino*, lch' letzteres in fast all seinen Eigenschaften den seither bekannten nos gleicht. *Wt.*

Edmund White. Kino: eine Untersuchung seiner Bestandteile. Die Konstitution der Kinogerbsäure [5]). — Vf. gelang es nicht, durch etylierung, Benzoylierung und Methylierung kristallinische Derivate r *Kinogerbsäure* [6]) zu erhalten. *Wt.*

Johannes Paessler. Über die Verwendbarkeit der Mangrovende als Gerbmaterial [7]). — Vf. wies nach, daß die von anderer Seite fgestellte Behauptung, der Gerbstoff des mit *Mangrovenrinde* gegerbten ders lasse sich leicht auswaschen, nicht zutreffend ist. Mit *Manovenrinde* lassen sich mindestens ebensogut durchgegerbte Leder herellen als mit reiner Eichenlohe. *Wt.*

A. Junghahn. Zur Technologie des Quebrachoextraktes [8]). — Vf. es darauf hin, daß die Gewinnung kalt l., säurebeständiger *Quebrachotrakte* von saurer Rk., welche allein gerbereitechnischen Wert haben, f zweierlei Weise erfolgen kann, einmal direkt durch Erhitzen von wöhnlichem, schwer l. Quebrachoextrakt mit $NaHSO_3$ unter Druck f erheblich über 100° liegende Temperaturen oder auch durch Ertzen des gewöhnlichen Quebrachoextraktes mit Na_2SO_3 auf über 75° gende Temperaturen und nachträgliches Ansäuern. Die eigentümliche ränderung, welche Quebrachoextrakt beim Erhitzen mit Sulfiten erdet, erklärt Vf. durch die Annahme, daß die Gerbstoffe des Quebracholzes hierbei in neue Verbb. mit anderen Eigenschaften, wahrscheinlich lfonsäuren, übergehen. *Wt.*

---

[1]) Chem. News 90, 32—33. — [2]) Siehe A. G. Perkin, Chem. Soc. J. , 1160. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 21, 483—485; Ref. Chem. Centr. 75, 1620. — [4]) Compt. rend. 138, 430—432. — [5]) Pharm. J. [4] 17, 702—704; ef. Chem. Centr. 75, I, 33. — [6]) JB. f. 1903, S. 1565. — [7]) Collegium 1904, 15—16; Ref. Chem. Centr. 75, I, 907—908. — [8]) Chem. Ind. 27, 617—624.

S. R. Trotman. Die mineralischen Bestandteile des Sumach[1]). — Vf. wies darauf hin, daß die mineralischen Bestandteile des *Sumach* folgende Grenzwerte nicht überschreiten sollten: 6,5 Proz. Asche, 0,75 Proz. Kieselsäure und 0,15 Proz. Eisen. *Wt.*

Max König in Brünn. Verfahren zur Extraktion von pflanzlichen Gerbmaterialien. [D. R.-P. Nr. 152236][2]). — Die Extraktion der *Gerbmaterialien* soll mit den heißen Sulfitablaugen der Zellstoffgewinnung geschehen. *Sd.*

Roberto Lepetit und Carlo Carta Satta. Über das Verhalten von Salzen der schwefligen Säuren in Gerbstoffextrakten bei Gegenwart von Luft[3]). — Nach den Untersuchungen der Vff. oxydieren sich neutrale *Sulfite* an der Luft erheblich schneller wie saure. Wird die neutrale Sulfitlsg. durch eine organische Säure, z. B. *Milchsäure*, angesäuert. so wird ihre Beständigkeit stark erhöht und gleicht etwa der einer Disulfitlsg. Das Verhalten einer *Disulfitlsg.* ändert sich auf Milchsäurezusatz nicht. Auch der Zusatz von völlig neutralem *Hautpulver* zur Sulfitlsg. verzögert die Oxydation merklich. Bei einer *Disulfitlsg.* dagegen erhöht *Hautpulverzusatz* etwas die Oxydationsgeschwindigkeit. *Neutrale Sulfite* führen bei Ggw. von Milchsäure schließlich zu neutralen Sulfaten, *Disulfite* aber zu Disulfaten, d. h. also zur Bildung freier H_2SO_4. Da aber die mit Disulfiten behandelten *Quebrachoextrakte* stets zugleich ziemlich viel Sulfite enthalten, so ist bei ihnen der sich bildenden H_2SO_4 immer Gelegenheit zur Bindung gegeben. *Wt.*

Johannes Paessler. Die Zusammensetzung der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbextrakten hergestellten Brühen von gleicher Konzentration[4]). — Vf. wies darauf hin, daß man bei der Beurteilung des *Gerbstoffgehalts von Gerbebrühen* neben der D. derselben auch noch berücksichtigen muß, aus welchem Material die Brühen gewonnen sind. und ferner, ob es sich um frische oder bereits gebrauchte Brühen handelt. Bei letzteren ist der Gerbewert viel schwieriger aus der D. zu ersehen. Am niedrigsten im Gerbstoffgehalt sind die aus den nicht gerbstoffreichsten Materialien (Sumach, Myrobalanen, Fichtenrinde, Dividivi, Eichenrinde und Eichenholz) hergestellten Brühen, und am gerbstoffreichsten die Brühen der nicht gerbstoffarmen Materialien (Mimosenrinde, Mangrovenrinde, Quebrachoholz und dessen Extrakte). Die Gerbstoffe und die Nichtgerbstoffe besitzen auch verschiedene DD. *Wt.*

Joh. Paessler. Über die Veränderlichkeit der Gerbstoffgehalte der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbextrakten hergestellten Brühen[5]). — Nach dem Vf. lassen sich die *Gerbmaterialien* und *Gerbextrakte* in 3 Gruppen einteilen, und zwar 1. in solche, deren Brühen selbst nach 60tägigem Stehen keine oder keine merkliche Abnahme des Gerbstoffgehalts zeigen (Mimosenrinde, Mangrovenrinde, Sumach, Quebrachoholz und seine Extrakte, Gambier), 2. in solche, welche innerhalb 60 Tagen eine mittlere Abnahme des Gerbstoffgehalts (8 bis 10 Proz.) aufweisen (Eichenrinde, Fichtenrinde, Eichenholz- und Kastanienholz-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 1137—1138. — [2]) Patentbl. 25, 1136. — [3]) Collegium 1904, S. 311—313 und 317—324; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1442; vgl. JB. f. 1903, S. 1565. — [4]) Collegium 1904, S. 116—120 und 121—123; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1461. — [5]) Collegium 1904, S. 277—280, 284—290, 293—296; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1078.

trakt, Knoppern), und 3. in solche, deren Brühen nach 60 Tagen eine cht beträchtliche Verminderung des Gerbstoffgehalts (23 bis 29 Proz.) eiden (Trillo, Myrobalanen, Valonea und Dividivi). *Wt.*

Joh. Paessler. Über den Einfluß der in natürlichen Wässern rkommenden Chloride bei der Auslaugung verschiedener Gerbmate-lien [1]). — Vf. stellte mit NaCl, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ in 0,1 % igen Lsgg. rsuche an und fand, daß dieselben bei *Eichenrinde*, *Fichtenrinde*, *mach* und *Myrobalanen* entweder gar keine oder nur ganz minimale, gegen bei *Trillo* ziemlich erhebliche *Gerbstoff*verluste hervorrufen, so ß zur Extraktion der Gerbmaterialien die Verwendung eines möglichst ichen W. zu empfehlen ist. *Wt.*

Ed. Nihoul und L. Van de Putte. Der Einfluß der in natür-hen Wässern enthaltenen Chloride und Sulfate auf die Ausziehbarkeit r Gerbstoffe [2]). — In dem zur Extraktion von *Gerbstoffen* verwendeten . vorhandene Chloride und Sulfate von Ca und Mg üben einen noch hädlicheren Einfluß aus als die Dicarbonate dieser Erdalkalimetalle. rselbe macht sich bei den einzelnen Gerbstoffmaterialien verschieden ırk bemerkbar. *Wt.*

Ed. Nihoul und L. Van de Putte. Über die in Gerbstoff-sungen vor sich gehenden Umwandlungen [3]). — Vff. fanden, daß die rs. beim Stehen von *Eichengerbextrakt* hauptsächlich auf eine Tätig-it von Mikroorganismen und nur in geringerem Grade auf enzyma-che Prozesse zurückführbar sein dürfte. Die letzteren sind dagegen nz augenscheinlich an erster Stelle bei *Fichtengerbextrakt* wirksam, ıhrend bei *Sumachgerbextrakt* fast nur eine Umwandlung von Tannin Nichttannin erfolgt. *Wt.*

John R. Mardick. Gegenwärtige Methoden der Gerbstoffanalyse d ihre Wirkung auf die Lederfabrikation [4]). — Während der Produ-nt von Gerbstoffextrakt das als *Gerbstoff* bezeichnet, was unter be-mmten Bedingungen von Hautpulver aufgenommen wird, gilt dem rber nur das als Gerbstoff, was sich unter den normalen Verhältnissen r Gerberei mit der tierischen Haut verbindet und Leder liefert. Vf. hlägt deshalb eine *Gerbstoffbestimmungsmethode* vor, welche beiden teressentengruppen gerecht wird. *Wt.*

Paul Gulden. Die Analysen der Gerbstoffe [5]). — Vf. wies darauf n, daß die von dem internationalen Verein der Lederindustriechemiker r die Wertbestimmung der *Gerbstoffe* angenommene Analysenmethode, e sogenannte Hautpulvermethode, noch durchaus ungenügend ist, um nen wirklich genauen Gradmesser für den Wert der verschiedenen erbstoffe abzugeben. *Wt.*

Johannes Paessler. Zur Gerbmaterialanalyse [6]). — Vf. machte nige Vorschläge zur genaueren Präzisierung der von dem internatio-len Verein der Lederindustriechemiker für die Wertbestimmung der *erbstoffe* angenommenen Analysenmethode, der Hautpulvermethode,

---

[1]) Collegium 1904, S. 296—300 und 314; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 41—1442. — [2]) Bull. ass. Belg. chim. **17**, 298—316 und 344—365; Ref. em. Centr. **75**, I, 548. — [3]) Bull. ass. Belg. chim. **17**, 390—398; Ref. Chem. ntr. **75**, I, 840—841. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 1187—1189. — [5]) Zeitschr. gew. Chem. **17**, 3—8. — [6]) Daselbst, S. 449—452; vgl. auch JB. f. 1903, 1564.

wodurch eine größere Übereinstimmung bei den A
erreicht werden soll.

Ed. Nihoul. Über die Aufnahme von Nichttanni
sowie über den Einfluß der Berührungsdauer und die
den Substanz[1]). — Vf. kommt zu dem Schluß, daß di
Nichttannins, teilweise durch Hautpulver aufgenomme
Wert der vereinbarten internationalen Gerbstoffanalyse
Besondere Berücksichtigung verdient nach ihm, daß si
von Nichttannin durch die Haut verschieden schnell v

Lorenzo Dufour. Über die Absorption von N
— Vf. zeigte, daß in dem durch Schmelzen von Stärk
Zucker usw. über freiem Feuer dargestellten *Karam*
Substanzen Verbb. anzunehmen sind, welche bei der
stoffe erscheinen, da sie von dem bei der Gerbstoffana
Hautpulver in verschiedenem Maße absorbiert werden
einer kleinen Menge von reinem *Tannin Merck* zu
stieg der Gehalt an assimilierbarem Tannin um mehr
als nach dem Gehalt des Karamels und des *Tannin*
milierbarem Tannin zu berechnen war. Das reine *T*
wandelt also gleichsam im Karamel Nichttanninstoffe
Tannin, wobei anscheinend Tanninverbb. entstehen, w
Pflanzen finden. Auffallenderweise stieg bei dem Zu
Menge von *Quebrachoextrakt* zu der Karamellsg. de
milierbarem Tannin in weit geringerem Grade als
reinen Tannins.

H. Wislicenus. Versuche zur Gerbstoffbestimn
pulver[3]). — Vf. empfiehlt die Verwendung des von
lockeren *Aluminiumhydroxyds*, bzw. des daraus gewonn
miniumoxyds bei der *Gerbstoffbestimmung* an Stelle von

Roberto Lepetit. Zur Analyse von Gerbmat
berichtete über von 11 Laboratorien ausgeführte vergl
von 5 Proben von Gerbmaterialien.

F. Carini. Über die Anwendung der hydrosta
Kontrolle von Gerbanalysen[5]). — Vf. empfiehlt, die DD.
Tannine der verschiedensten Qualitäten zu bestimmen
nend aus der D. einer Lsg. auf die Qualität des T
ziehen läßt.

Karl Schorlemmer. Beitrag zur Gerbstoffbesti
stellte Versuche an über die Filtration der Lsgg. kalt und
extrakte.

C. Glücksmann. Zur quantitativen Gerbstoff
Während Vf. das Thomssche[8]) *Gerbstoffbestimmungsv*

[1]) Bull. ass. Belg. chim. 17, 241—249; Ref. Chem. Cen
— [2]) Collegium 1904, S. 337—340; Ref. Chem. Centr.
[3]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 801—810. — [4]) Collegium
Ref. Chem. Centr. 75, II, 1438—1439. — [5]) Collegium
347—348; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1769—1770. —
S. 137—144; Ref. Chem. Centr. 75, II, 161—162. — [7]) Zeits
Ver. 42, 601—604; Ref. Chem. Centr. 75, II, 265. — [8]) A
JB. f. 1903, S. 1592.

zuverlässig hält, ermöglicht nach seiner Ansicht das Mercksche Prinzip[1]) der Ausfällung des *Gerbstoffs* durch Formaldehyd eine geradezu analytisch ideale Beantwortung der quantitativen *Gerbstoffbestimmung*. *Wt.*

H. Thoms. Zur quantitativen Gerbstoffbestimmung in Drogen und galenischen Präparaten[2]). — Vf. protestierte gegen die von C. Glücksmann[3]) an seiner *Gerbstoffbestimmungsmethode* geübte Kritik. *Wt.*

J. Gordon Parker und E. E. Munro Payne. Die Bestimmung von freier Schwefelsäure in Gerbflüssigkeiten oder Extrakten[4]). — 10 g des flüssigen oder 5 g des festen, gepulverten Extrakts werden mit 90 ccm absolutem A. durchgeschüttelt, durch ein trockenes Filter filtriert, mit 90%igem A. gewaschen und die Waschfl. mit dem Filtrat vereinigt. Das Filtrat wird mit 1 ccm reiner, konz. HCl versetzt und mit 2 bis 3 ccm einer etwa 10%igen $BaCl_2$-Lsg. gefällt, etwas auf dem Wasserbade erwärmt, das gefällte $BaSO_4$ abfiltriert, mit mit HCl angesäuertem W. ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Ggw. neutraler oder saurer Sulfate bzw. Sulfite wirkt nicht störend auf die Genauigkeit der Resultate. *Wt.*

J. Gordon Parker und E. E. Munro Payne. Eine neue Methode zur Bestimmung des Tannins und der Gerbstoffmaterialien und die Identifizierung von Beimischungen zu Gerbextrakten und Gerbbrühen[5]). — Die von den Vffn. vorgeschlagene Methode der *Analyse von Gerbstoffmaterialien* beruht in der Hauptsache auf der Beobachtung, daß wasserfreie *Digallussäure* nach der Gleichung: $C_{14}H_{10}O_9 + 4\,Ca(OH)_2 = C_{14}H_{10}O_9Ca_4(OH)_8$, mit Calciumhydroxyd eine basische unl. Verb. bildet. *Wt.*

V. Bógh. Parkers und Paynes neue Gerbstoffbestimmungsmethode[6]). — Vf. fand, daß das von Parker und Payne bei ihrem neuen Titrierverfahren zur *Gerbstoffbestimmung* für 322 g Tannin benutzte Äquivalent (40 l $^1/_5$ n-Kalkwasser) bei den *Gerbstoffen* der *Pyrogallolreihe* tatsächlich besteht, nicht aber bei denen der *Katecholreihe*, daß es hier vielmehr mit $^3/_2$ zu multiplizieren ist. Bei Gerbmaterialien, die sehr lange gelagert haben, gibt das Verfahren von Parker und Payne Resultate, die mit denen der gewichtsanalytischen Methode nicht übereinstimmen. *Wt.*

Balland. Bestimmung der Schwefelsäure im Leder[7]). — Die Untersuchung des *Leders* auf einen Gehalt an freier SO_4H_2 ist von Wichtigkeit, da auch ein geringer Gehalt an dieser Säure die Haltbarkeit des Leders stark beeinträchtigt. Von den beiden von dem Vf. und Maljean angegebenen Methoden[8]) hat sich die eine, die der doppelten Veraschung, mit und ohne CO_3K_2, allgemein eingeführt. Bei der Veraschung mit CO_3K_2 wird durch den in der Haut natürlich vorkommenden

[1]) Mercks Jahresber. 1895, S. 14. — [2]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 42, 645—647; Ref. Chem. Centr. 75, II, 371. — [3]) Vgl. das vorige Referat. — [4]) Collegium 1904, S. 95—96; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1293—1294. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 648—651 und 1074. — [6]) Collegium 1904, S. 301—304; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1704. — [7]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 327—334; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1340. — [8]) Répert. d. Pharm. 1895, S. 108; JB. f. 1895, S. 3098.

$S\,SO_4K_2$ gebildet; es werden deshalb auf den Vorschlag von Paessler und Sluyter hierfür 0,17 Proz. SO_3 als Konstante, auf Trockensubstanz berechnet, in Abzug gebracht. Diese Konstante ist nach den Versuchen des Vfs. zu hoch gegriffen. Vf. gibt deshalb der anderen Methode den Vorzug; hierbei wird das Leder mit W. oder A. ausgezogen und im Extrakt SO_3 nach Veraschung mit und ohne CO_3K_2 bestimmt. *Schm.*

W. Appelius und Hans Sichling. Bestimmung des Chromoxyds in Chromledern und Trennung des Chromoxyds von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen[1]). — Zur Bestimmung des Cr_2O_3 werden 1 bis 2 g *Chromleder* im Pt-Tiegel verascht, die Asche mit 2 bis 3 g eines Gemisches von 60 Tln. Na_2CO_3, 20 Tln. K_2CO_3 und 4 Tln. $KClO_3$ geglüht, die Schmelze in W. gelöst, die CrO_3 mit Thiosulfat titriert und die Menge derselben auf Cr_2O_3 berechnet. Zur Trennung des Cr_2O_3 von Al_2O_3 in Ggw. von Tonerdesalzen wird die mit $Na_2CO_3 + K_2CO_3 + KClO_3$ erhaltene Schmelze von 2 bis 5 g Leder in W. gelöst, durch vorsichtigen Zusatz von A. und HCl bis zur stark sauren Rk. red., aufgekocht und siedend mit NH_3 gefällt. Der mit w. W. ausgewaschene Niederschlag von $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ wird geglüht, gewogen, in demselben Tiegel mit $Na_2CO_3 + K_2CO_3 + KClO_3$ aufgeschlossen, die Schmelze in w. W. gelöst und das Cr_2O_3 in der Lsg. mit Thiosulfat titriert. Aus der Differenz der erhaltenen Zahlen ergibt sich die Menge der vorhandenen Tonerde. *Wt.*

A. Voigt in Wittenberg, Bez. Halle. Verfahren zum Entkalken von Häuten und Fellen. [D. R.-P. Nr. 150621][2]). — Zum Entkalken von *Häuten* und *Fellen* verwendet man eine Emulsion von Ammoniumsalzen der niederen Fettsäuren, wie Milchsäure, mit festen oder flüssigen Fetten. *Oett.*

Wilhelm Fahrion in Höchst a. M. Mineralgerbverfahren. [D. R.-P. Nr. 148796][3]). — Man oxydiert die Häute oder Felle vor der eigentlichen Gerbung mit H_2O_2. *Oett.*

Chemische Düngerfabrik Vogtmann u. Co., G. m. b. H., in Hilchenbach in W. Verfahren zur Vorbereitung von mineral- oder chromgarem Leder für die Leimbereitung. [D. R.-P. Nr. 155444][4]). — Abfälle von *Leder*, besonders von chromgarem Leder, werden durch 10 tägiges Liegenlassen in verd. H_2SO_4, Auswaschen der Säure mit W. und Alkali und eventuelles Wiederholen dieses Vorganges entgerbt und vollkommen in Haut verwandelt, um in bekannter Weise auf Leim verarbeitet zu werden. *Oett.*

Glucoside. Bitterstoffe.

Friedrich Lodholz in Freiburg i. Br. Verfahren zur Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Samen durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Ferments in Gegenwart von Wasser. [D. R.-P. Nr. 150277][5]). — Der die Samen enthaltende Be-

---

[1]) Collegium 1904, S. 124—128; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1428—1429; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1564. — [2]) Patentbl. 25, 874. — [3]) Daselbst, S. 576. — [4]) Daselbst, S. 1747. — [5]) Daselbst, S. 636.

älter wird evakuiert. Hierauf läßt man W. in denselben eintreten und ɔt auf die Masse einen Druck von 2 bis 5 atm. aus. Die Entbitterung ɛr Samen erfolgt hierdurch in viel kürzerer Zeit. *Oett.*

L. C. Oetker in Altona-Bahrenfeld. Verfahren zum Entbittern ɔn Mandeln und ähnlichen Samen. [D. R.-P. Nr. 154733][1]). — Die ɛrs. der Bitterstoffe von Mandeln und ähnlichen Samen mittels Fer- enten bei Ggw. von W., sowie die Entfernung der Zersetzungsprodd. ird im ganzen oder teilweisen Vakuum ausgeführt. *Oett.*

Henry Drysdale Dakin. Die fraktionierte Hydrolyse der Amyg- ılinsäure [2]). — Die bis jetzt als *Maltosid der i-Mandelsäure* [3]) angesehene *mygdalinsäure*, $C_{12}H_{21}O_{10}$–O–CH(C_6H_5)COOH, muß eher als das Ge- isch der Maltoside der d- und l-Mandelsäure angesehen werden, da ɛ zwar bei vollständiger Hydrolyse i-Mandelsäure [4]), bei fraktionierter ydrolyse dagegen zu Anfang eine rechtsdrehende und am Ende der x. eine linksdrehende Säure liefert. Das beim Behandeln von Amyg- ılin mit $Ba(OH)_2$ in der Kälte entstehende *Isoamygdalin* ist links- ɛhend, gibt beim Erhitzen mit Alkali NH_3 und Amygdalinsäure, beim rhitzen mit Säuren NH_3, Mandelsäure und d-Glucose und wird von nulsin und Maltose in derselben Weise angegriffen wie das Amygdalin. 'ährend bei der Hydrolyse des Amygdalins fast ausschließlich l-Mandel- ure erhalten wird, liefert das Isoamygdalin dabei eine deutlich rechts- ɛhende Säure. *Isoamygdalin*, $C_{20}H_{27}NO_{11} . 2H_2O$, glänzende, weiße ıfeln oder Nadeln, sll. in W., ll. in A., mäßig l. in absolutem A., fast ıl. in Essigäther, schm. zwischen 125 und 140° zu einer hellgelben Fl., $]_D^{16} = -47,6°$. *Wt.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Neue Untersuchungen über ıs Aucubin [5]). — Das von den Vffn. [6]) aus den Samen, Blättern, Sten- ɛln und Wurzeln der Aucuba japonica L. isolierte Glucosid, das *ucubin*, ist l. in W., Äthyl-A. und Methyl-A., unl. in Ä. und Chlf. Es istallisiert mit 1 Mol. W., welches es erst bei längerem Erhitzen auf 5 bis 120° verliert, und ist demnach nach der Formel $C_{13}H_{19}O_8 . H_2O$ ɔnstituiert. Durch Mineralsäuren und gewisse organische Säuren, wie B. Weinsäure, in sehr verd. Lsgg. wird es schon in der Kälte nach ɛr Gleichung: $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_9O_3$ in Dextrose und ne *Verb.* $C_7H_9O_3$ gespalten, welche letztere *Aucubigenin* benannt wird. ußer dem Aucubin findet sich in den Aucubablättern neben Rohrzucker ɔch ein Ferment, welches als *Emulsin* identifiziert wurde und welches ıs Aucubin in derselben Weise spaltet wie die Mineralsäuren. *Wt.*

George Barger und W. Vernon Shaw. Die chemische und ıysiologische Untersuchung von Digitalistinkturen [7]). — Die physio- gische Untersuchung der *Digitalistinkturen* ist zurzeit die einzig zu- ɔrlässige. Nach der Kellerschen Methode [8]) zur Bestimmung des *igitoxins* findet man weniger als die Hälfte des in der Tinktur wirklich ıthaltenen Digitoxins. *Wt.*

---

[1]) Patentbl. 25, 1747. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 1512—1520. — [3]) Ann. ıem. 22, 11. — [4]) Siehe J. W. Walker, Chem. Soc J. 83, 472; JB. f. 1903, 1567. — [5]) Compt. rend. 138, 1114—1116. — [6]) Siehe auch daselbst 134, 41. — [7]) Pharm. J. [4] 19, 249—254; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1523. — JB. f. 1897, S. 2302 f.

H. Kiliani und J. Schweissinger. Über Digitogensäure und ihre Abbauprodukte[1]). — Vff. wiesen darauf hin, daß der Smp. der völlig reinen *Digitogensäure* bei 210° liegt, während die früher von Kiliani und Merck[2]) dargestellte Säure schon bei 155° schmolz. Dieselbe wird aber durch Umkristallisieren aus Eisessig in die bei 210° schm. Säure übergeführt, während diese durch Umkristallisieren aus A. teilweise in die bei 155° schm. Säure übergeht. Die *Digitsäure* erhält man in besserer Ausbeute wie früher, wenn man 1 Tl. Digitogensäure mit 30 Tln. Kalilauge (1 : 10), 70 Tln. W. und 70 Tln. 2,5%iger $KMnO_4$-Lsg. 2 Tage stehen läßt, die vom Mn-Schlamm filtrierte Lsg. mit der entsprechenden Menge konz. HCl versetzt und die Lsg. 10 bis 15 Min. kocht. Die Säure bildet hübsche Nadelbüschel. *Saures K-Salz*, perlmutterglänzende Platten. *Ba-Salz*, kristallisiert gut. Die Zus. beider Salze konnte noch nicht festgestellt werden. Die Darst. der von Kiliani und Bazlen[3]) schon beschriebenen *Anhydrodigitsäure* gelingt besser, wenn man die Digitsäure mit Eisessig übergießt und dann erst HCl unter Eiskühlung einleitet und das Reaktionsgemisch danach in 100 Tle. statt in 300 Tle. W. einträgt. Die rohe Anhydrodigitsäure ist ein Gemenge, welches sich durch Lösen in Aceton und Versetzen mit W. zerlegen läßt. Die hierbei zuerst ausfallende Säure gibt mit Mg-Salz einen gallertartigen, körnig kristallinisch werdenden Niederschlag, während die aus dem Filtrat dieser Säure gewonnene zweite Säure durch Mg-Salz nicht gefällt wird. Nach Versuchen von Windaus scheint die Anhydrodigitsäure wohl zweibasisch zu sein, aber die Formel $C_{27}H_{38}O_8$ zu besitzen. *Ca-Salz der Anhydrodigitsäure*, aus ziemlich langen Nadeln bestehende voluminöse Warzen. *Wt.*

Henry G. Smith. Über das Fehlen von Gummi und das Vorhandensein eines neuen Diglucosides in den Eucalyptus-Kinos[4]). — Vf. zeigte, daß der in manchen Eucalyptus-Kinos vorgefundene und als ein *Gummi* angesehene Körper kein Gummi, sondern ein besonderes *Tannindiglucosid* ist. Dasselbe wird von ihm als *Euphloin* bezeichnet, ist ein zimtfarbenes Pulver, ll. in W., gibt beim Kochen mit Säuren ein Kinorot und einen Zucker und liefert beim Schmelzen mit KOH Protocatechusäure, aber kein Phloroglucinol. Aus dem Faserrinden-Eucalyptus isolierte Vf. ein *Myrticolorin* genanntes Glucosid, dessen Zucker Glucose ist. *Wt.*

Frederick Belding Power und Frank Howorth Gornall. Gynocardin, ein neues, cyanbildendes Glucosid. (Vorläufige Mitteilung[5]). — Vff. fanden bei der Untersuchung der Samen von Gynocardia odorata, daß sich ein starker Geruch nach HCN entwickelt, wenn dieselben zerquetscht und in W. gebracht werden. Derselbe ist auf die Ggw. eines CN-bildenden Glucosides zurückzuführen, welches von den Vffn. *Gynocardin* genannt wird. *Gynocardin*, farblose Nadeln, sll. in W., weniger ll. in A., Smp. 161 bis 162° unter Zers., $[\alpha]_D^{19} = +37{,}1^0$. *Wt.*

Franz v. Hemmelmayr. Über das Ononin. (III. Mitteilung[6]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen über das *Ononin*[7]) stellte Vf. fest,

---

[1]) Ber. **37**, 1215—1221. — [2]) Ber. **34**, 3562. — [3]) Arch. Pharm. **232**, 340; JB. f. 1894, S. 1835 f. — [4]) Chem. News **90**, 68. — [5]) Daselbst **89**, 295. — [6]) Wien. Akad. Ber. **113**, IIb, 215—242. — [7]) Monatsh. Chem. **24**, 132; JB. f. 1903, S. 1571.

aß demselben die Formel $C_{25}H_{26}O_{11}$ und dem *Ononetin* die Formel $_{18}H_{16}O_5$ zukommt. Durch Überführung des *Formononetins* in *Ononetin* urde nachgewiesen, daß das letztere zum ersteren in derselben Beiehung steht wie eine Oxysäure zu dem zugehörigen Lacton. Ebenso ie das *Ononetin* durch NH_3, wird auch das *Formononetin* durch kalte, erd. KOH nicht verändert. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalicher Lsg. lieferte das *Formononetin Anissäure*, bei der Oxydation deselben mit HNO_3 dagegen wurde außer anderen Prodd. ein wahrscheinch mit der Styphninsäure isomeres *Trinitrodioxybenzol* vom Smp. 163° rhalten. Bei der Einw. von Br auf *Formononetin* wurden keine einitlichen Prodd. erhalten, es ergab sich nur, daß das Br mindestens ilweise substituierend eingewirkt hatte. Dagegen ergab sich, daß as *Ononetin* 4 Moll. Br zu addieren vermag, die aber jedenfalls sehr ocker im Mol. gebunden sind. *Wt.*

Leonard Dobbin und Alex. D. White. Ein einfaches Verfahren ır Darstellung von synthetischem Populin [1]). — Zur Darst. des *Populins (Benzoylsalicins)* löst man Salicin in sd. W., macht nach dem Eralten mit KOH alkalisch und versetzt allmählich unter starkem Schüteln und öfterem erneuten Zusatz von KOH mit Benzoylchlorid. Das rod. wird mit Ä. extrahiert und der Ätherrückstand aus sd. W. und l. A. umkristallisiert. *Wt.*

D. H. Brauns. Notiz über das Quercitrin [2]). — Vf. fand, daß dem der Rinde von Quercus tinctoria Mich. vorkommenden Rhamnosid, em *Quercitrin*, im wasserfreien Zustande die Formel $C_{21}H_{20}O_{11}$ und n lufttrockenen Zustande die Formel $C_{21}H_{20}O_{11} . 2H_2O$ zukommt. *Wt.*

N. A. Waliaschko. Über das Glucosid Robinin [3]). — Zweigler nd Dronke [4]) haben das *Robinin* aus den frischen Blüten der weißen kazie, Robinia pseudacacia, erhalten und hielten es für ein Glucosid, elches bei der Spaltung Quercetin liefert und dem Rutin ähnlich ist. f. zeigte aber, daß das Robinin nicht zur Gruppe der Glucoside gehört, elche bei der Spaltung Quercetin liefern, und daß es mit dem Rutin ur wenig Ähnlichkeit aufweist. Das Robinin wurde aus frischen kazienblüten aus der Umgegend von Marburg erhalten und durch ristallisation aus A. und W. gereinigt. Es bildet kleine, nadelförmige ristalle, in W. schwer l., Smp. 195°, von der empirischen Zus. $C_{33}H_{40}O_{19}$. ufttrocken enthält es noch $7^1/_2$ Moll. H_2O. Beim Erwärmen auf 100° ler Trocknen über H_2SO_4 gehen nur 7 Moll. H_2O weg, das letzte $^1/_2$ Mol. eht erst bei 105 bis 110° weg, weshalb Vf. annimmt, daß die Formel es Robinins verdoppelt werden müßte, $(C_{33}H_{40}O_{19})_2 . H_2O$, und für das ıfttrockene $(C_{33}H_{40}O_{19})_2H_2O + 14H_2O$. Säuren spalten es nach der k.: $C_{33}H_{40}O_{19} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6$, d. h. zu *alactose*, 2 Moll. *Rhamnose* und einem gelben Farbstoff, $C_{15}H_{10}O_6$, elchen Perkin [5]) für Campherol hält; Vf. zweifelt aber daran und nennt n *Robigenin*. Er kristallisiert aus wäss. A. mit 1 Mol. H_2O in Form elber Nädelchen, $C_{15}H_{10}O_6 . H_2O$, Smp. 270°, gibt das Kristallwasser

[1]) Pharm. J. [4] 19, 233—234; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1404—1405. — Arch. Pharm. 242, 561—562. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 421—438; rch. Pharm. 242, 383—395. — [4]) Ann. Chem., Supplb., 1, 257; JB. f. 1861, 774. — [5]) Chem. Soc. J. 81, 473.

schon bei 105 bis 110° ab und gehört zur Flavongruppe. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Zuckerart des Robinins *Rhamninose* ist, welche nach Tanret[1]) unter dem Einfluß von Säuren in 2 Moll. Rhamnose und Galactose zerfällt: $C_{18}H_{32}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6$. *Lw.*

Ernst Schmidt. Zur Kenntnis der Rhamnoside[2]). — Vf. bezeichnet als „*Rhamnosaccharide*" die Rhamnoglucoside, Rhamnogalactoside, Rhamnomannoside und verwandte Verbb. Einer näheren Untersuchung unterzog er das *Rutin*, das *Sophorin*, das *Cappernrutin* und das *Robinin*. Das *Rutin* der Gartenraute, $C_{27}H_{30}O_{16}.2H_2O$, spaltet sich beim Kochen mit verd. H_2SO_4 nach der Gleichung: $C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6$ in Quercetin, Rhamnose und Glucose. Das *Quercetin* ist mit dem aus dem Quercitrin gewonnenen identisch. Das aus den chinesischen Gelbbeeren gewonnene *Sophorin*, $C_{27}H_{30}O_{16}.2H_2O$, spaltet sich bei der Hydrolyse nach der Gleichung: $C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6$ in Sophoretin, Rhamnose und Glucose. Da sich das *Sophoretin* mit dem Quercetin identisch erwies, sind auch das Sophorin und das Rutin identisch. Ebenso ist auch das aus den Blütenknospen von Capparis spinosa gewonnene *Cappernrutin*, $C_{27}H_{30}O_{16}.2H_2O$, mit obigem Rutin identisch, es spaltet sich bei der Hydrolyse in Quercetin, Rhamnose und Glucose. Das aus den Blüten von Robinia pseudacacia isolierte *Robinin* hat im wasserfreien Zustande die Formel $C_{33}H_{40}O_9$, feine, blaßgelbliche Nädelchen, Smp. 195°. Es spaltet sich nach der Gleichung: $C_{33}H_{40}O_9 + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6$ in Robigenin, Rhamnose und Galactose. *Robigenin*, $C_{15}H_{10}O_6, H_2O$, gelber Farbstoff, Smp. 268 bis 270°. *Tetraacetylverb.*, $C_{15}H_6(C_2H_3O)_4O_6$, farblos, Smp. 182 bis 183°. Aus den Mutterlaugen des Rohrobinins wurde noch *l-Asparagin*, $C_4H_8N_2O_3.H_2O$, abgeschieden. *Wl.*

N. Waliaschko. Über das Rutin der Gartenraute (Ruta graveolens[3]). — Das vom Vf. aus der Gartenraute isolierte *Rutin* hat nach ihm die Zus. $C_{27}H_{30}O_{16}.3H_2O$ und stellt ein aus hellgelben, schwach seideglänzenden, feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, Smp. 188 bis 190°. Es wird durch konz. H_2SO_4 intensiv gelb, durch HNO_3, D. 1,4, rotbraun gefärbt. Durch verd. H_2SO_4 wird es in *Quercetin*, *Rhamnose* und *Glucose* gespalten gemäß der Gleichung: $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6$. *Rutinquercetin*, $C_{15}H_{10}O_7.2H_2O$, gelbes, aus nadelförmigen Kristallen bestehendes Pulver, fast unl. in W., sehr schwer l. in Ä., ll. in sd. A., Smp. 310° unter Zers. *Pentaacetylquercetin*, $C_{15}H_5O_7(CH_3CO)_5$, weiße, seideglänzende Nadeln, unl. in W., ll. in sd. A., Smp. 191 bis 192°. *Tetraäthylquercetin*, $C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$, aus seideglänzenden, konzentrisch gruppierten, langen, lichtgelben Nadeln bestehende, kugelige Kristalle, unl. in W., Smp. 121°. *Triäthylquercetin*, $C_{15}H_7O_7(C_2H_5)_3$, nadelförmige, lichtgelbe, seideglänzende Kristalle, Smp. 123 bis 124°. Doppelverb. aus *Tri-* und *Tetraäthylquercetin*, $C_{15}H_7O_7(C_2H_5)_3.C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$, aus gelben, viereckigen Prismen bestehende Kristallkrusten, Smp. 116°. *Acetyltetraäthylquercetin*, $C_{15}H_5O_7(C_2H_5)_4(CH_3CO)$, seideglänzende Nadeln aus A., Smp. 152 bis 153°. *Trimethyl-*

---

[1]) Bull. soc. chim. 21, 1065; JB. f. 1899, S. 1267. — [2]) Arch. Pharm. 242, 210—224. — [3]) Daselbst, S. 225—254.

quercetin, $C_{15}H_7O_7(CH_3)_3$, mittels Dimethylsulfats, glänzende, lichtgelbe Nadeln, Smp. 154°. *Pentamethylquercetin*, $C_{15}H_5O_7(CH_3)_5$, aus mikroskopischen, feinen, farblosen Prismen bestehende weiße Körner, Smp. 148°. Bei der Spaltung mit Alkalien liefert das Quercetin Phloroglucin und Protokatechusäure. *Rhamnose*, $C_6H_{12}O_5 . H_2O$, gut ausgebildete, farblose, glänzende Kristalle, ll. in W. und sd. A., Smp. 92 bis 93°, spez. Drehungsvermögen des Rhamnosehydrats + 8,42°, der wasserfreien Rhamnose + 9,40°. Das in der Gartenraute außer dem Rutin noch vorhandene *Alkaloid* konnte nur durch das Au-Doppelsalz charakterisiert werden, welches feine, hellgelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 260°, bildet. Die in der Gartenraute sich findende *Rutasäure* wurde nicht in reinem Zusande erhalten. *Wt.*

D. H. Brauns. Über das Cappernrutin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Capparis spinosa [1]). — Das *Cappernrutin* gleicht in seinen Eigenschaften im allgemeinen dem Sophorin und dem Rutin der Gartenraute. Es besitzt im exsikkatortrockenen Zustande die Formel $C_{27}H_{30}O_{16} . 2\,H_2O$. Seine Spaltungsprodd., das *Cappernquercetin*, *Rhamnose* und *Glucose*, erwiesen sich als völlig identisch mit den aus dem Sophorin und Rutin der Gartenraute gewonnenen Verbb. *Wt.*

Frederick Davis. Vorläufige Mitteilung über Sanseviera Thyrsiflora [2]). — Nach den Untersuchungen des Vfs. enthält die Wurzel der zu den Liliaceen gehörenden *Sanseviera Thyrsiflora* ein *Glucosid*, ein *Globulin* und ein *Albumin*. Das Glucosid ähnelt dem Glycyrrhizin, besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{44}H_{63}NO_{18}$, ist optisch-inaktiv und schm. zwischen 178 und 200°. *Wt.*

R. Kobert. Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen [3]). — Vf. gibt einen Überblick über den heutigen Standpunkt unserer Kenntnisse der *Saponinsubstanzen*. Im Anschluß daran weist er darauf hin, daß ebenso wie die Eiweißkörper, so auch die *Saponinsubstanzen* durch $(NH_4)_2SO_4$ aus ihren wäss. Lsgg. mehr oder weniger vollständig ausgesalzen werden. Von den Substanzen der Quillajarinde wird die *Quillajasäure* auf diese Weise völlig gefällt, das *Quillajasapotoxin* aber nicht, welches demnach mit dem levantischen *Sapotoxin* nicht identisch ist. Durch $(NH_4)_2SO_4$ werden ferner gefällt das *Cyklamin* des Alpenveilchens, das *Melanthin* der Nigella sativa, das *Chamaelirin*, *Sarsaponin*, die neutralen und sauren Saponine der *Guajakrinde* und *Guajakblätter*, die *Polygalasäure* aus der Senegawurzel, die *Cereïnsäure* und von anderen, glucosidartigen Körpern: *Solanin*, *Solaneïn*, *Helleboreïn*, *Ipecacuanhasäure* und *Condurangin*. Radix saponariae rubrae enthält zwei Saponine, die durch $(NH_4)_2SO_4$ fällbare *Saporubrinsäure* und das nicht fällbare, neutrale *Saporubrin*. Die Saponinsubstanzen und ebenso die Spaltungsprodd. der Saponine, die Sapogenine, haben die Eigenschaft, beim Ausfallen aus den mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzten Fll. eine Reihe natürlicher und künstlicher Farbstoffe, so den Aplysienfarbstoff, den Farbstoff der Arbaciencier, Methylenblau, Neutralrot, Methylviolett, Cyanin usw., mit niederzureißen. $(NH_4)_2SO_4$ befördert auch das Ausschütteln der

---

[1]) Arch. Pharm. **242**, 556—560. — [2]) Chem. News **90**, 92—93. — [3]) Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1904; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 450—451.

Quillajasäure, *Polygalasäure* und der *Guajaksaponinsäuren*, nicht aber des *Sapotoxins* aus ihren wäss. Lsgg. durch Amyl-A. oder Isobutyl-A. Ebenso wie die Leichenalkaloide geben auch die Saponinsubstanzen die Rk. mit $FeCl_3$ und $K_3Fe(CN)_6$. Quillajasäure und Sapotoxin red. in der Wärme ammoniakalische Silberlsg. und $AuCl_3$. Mit dem Lecithin und Cholesterin der roten Blutkörperchen verbindet sich das *Sapotoxin* zu dem *Lecithinsapotoxin* und dem *Cholesterinsapotoxin*, und hierauf ist seine hämolytische Wirkung zurückzuführen. *Wt.*

J. Honda. Die Saponinsubstanzen der Dioscorea Tokoro Makino[1]. — Die japanische Dioscorea Tokoro Makino, deren zerquetschte Wurzeln auf Fische betäubend wirken, enthält 2 Saponinsubstanzen, das *Dioscin*, $C_{24}H_{38}O_9 . 3H_2O$, und das *Dioscorea-Sapotoxin*, $C_{23}H_{38}O_{10}$. *Dioscin*, durch Extraktion der Dioscoreawurzeln mit A. gewonnen, weiße, seideglänzende Nadeln, ll. in A., wl. in Chlf. und W., unl. in Ä. und P. Ä., Smp. 247 bis 250°, gibt mit konz. H_2SO_4 eine vom Gelb über Rotgelb in Dunkelrot übergehende Färbung, mit $K_2Cr_2O_7$ und konz. H_2SO_4 einen grünen Ring, mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 eine violette Färbung, mit Froehdes Reagens eine gelbe, in Violett übergehende Färbung, mit konz. HNO_3 eine gelbe Färbung. Beim Kochen mit verd. Säuren gibt es einen rechtsdrehenden Zucker und eine in Blättchen kristallisierende Verb. *Acetylverb.*, amorph, ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Das aus den Wurzeln der Dioscorea vermittelst einer kombinierten Bleimagnesiamethode gewonnene *Sapotoxin* stellt ein an der Luft zerfließliches, schneeweißes, amorphes Pulver dar, l. in A., schwer l. in Ä., Chlf., P. Ä., Smp. 172°. *Benzoylester*, farblose, amorphe Masse, ll. in A. und Ä., unl. in W. Beide Verbb., besonders das Dioscin, besitzen fischtötende Eigenschaften. *Wt.*

D. H. Brauns. Über das Sophorin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Sophora japonica[2]. — Nach den Untersuchungen des Vfs. hat das *Sophorin* die Formel $C_{27}H_{30}O_{16} . 2H_2O$, im lufttrockenen Zustand nähert sich der Gehalt an W. der Formel $C_{27}H_{30}O_{16} . 3H_2O$. Es schm. bei 185 bis 188° und erwies sich als identisch mit dem aus der Gartenraute gewonnenen *Rutin*. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 spaltet es sich in *Sophoretin*, *Rhamnose* und *Glucose*. *Sophoretin*, $C_{15}H_{10}O_7 . 2H_2O$, Smp. 297 bis 300°, wurde mit dem *Quercetin* identisch gefunden. *Rhamnose*, $C_6H_{14}O_6$, farblose, durchsichtige, rhombische Kristalle, Smp. 92 bis 93°, spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +8,53°$. *Wt.*

G. Barger. Saponarin, ein Glucosid, welches durch Jod blau gefärbt wird[3]. — Die den Botanikern unter dem Namen „lösliche Stärke" bekannte Verb. wurde vom Vf. aus der Saponaria officinalis isoliert und *Saponarin* benannt. *Saponarin*, $C_{19}H_{22}O_{11}$ oder $C_{21}H_{24}O_{12}$, kleine Nadeln aus einem Gemisch von Pyridin und W., unl. in W. und den üblichen organischen Lösungsmitteln, ll. in Pyridin und verd. Alkalien, Smp. 231° unter Zers. Seine Lsg. in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt, und das Saponarin verbleibt in dieser Lsg. nach ihrem Ansäuern längere Zeit in einem Zustande von Pseudolsg., in welchem es mit einer Lsg. von J in KJ eine intensiv blaue oder violette Färbung gibt. Beim Kochen mit

---

[1] Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 211—226; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 118—119. — [2] Arch. Pharm. **242**, 547—556. — [3] Chem. News **90**, 183—184.

Mineralsäuren spaltet es sich in Glucose und in eine *Saponaretin* genannte Verb. *Saponaretin*, kaum l. in W., l. in Alkalien und Pyridin, konnte noch nicht völlig rein erhalten werden, war wahrscheinlich noch mit einem Saponaretinhydrat vermischt, lieferte beim Schmelzen mit KOH p-Oxybenzoësäure. *Wt.*

Bitterstoffe. — L. Van Itallie. Curaçaoaloë[1]). — Vf. wies darauf hin, daß von Curaçao stammender *Aloësaft* sich beim längeren Aufbewahren dunkler färbt, und daß sich nach längerem Stehen aus demselben durch Schütteln mit Ä. kein *Aloin* mehr abscheiden läßt, wie es bei dem frischen Safte der Fall ist. *Wt.*

O. A. Oesterle und Alexis Babel. Über Abbauprodukte des Aloins[2]). — Vff. haben im Anschluß an die Versuche von Seel, sowie von Tilden die Oxydationsprodd. des *Aloins* studiert. Sie oxydierten dasselbe, indem sie es in eine 10%ige, mit 10 Proz. H_2SO_4 versetzte erwärmte Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ eintrugen. Der beim Erkalten des Reaktionsgemisches sich abscheidende rotgelbe Niederschlag wurde nach dem Sammeln und Trocknen mit Pyridinlsg. ausgekocht. Die aus dieser Lsg. ausgeschiedenen Kristalle zieht man hierauf im Soxhlet-App. mit Chlf. sorgfältig aus. Mit zunehmender Konz. scheidet sich dann aus der Chlf.-Lsg. *Alochrysin* (Smp. 224°) aus. Der mit Chlf. erschöpfte Rückstand wird hierauf mit Essigsäureanhydrid und CH_3COONa acetyliert und das Acetat wiederholt aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es wurde so ein bei 245° schm. Prod. erhalten, das bei der Verseifung und Reinigen des Verseifungsprod. aus Pyridin kleine gelbe Nadeln (Smp. 314°) lieferte, die sonach aus *Rheïn* bestanden. Es wird somit bei der Oxydation von Aloin durch CrO_3-Gemisch neben anderen Substanzen (Alochrysin) Rheïn gebildet. Da Rheïn aber nach Hesse ein Tetraoxymethylanthrachinon darstellt, so ist das von Tilden beschriebene Aloëxanthin offenbar unreines Rheïn gewesen. Das von Seel durch Oxydation mit Caroscher Säure aus Aloin erhaltene Tetraoxymethylanthrachinon ist verschieden von dem mit CrO_3 erhaltenen Prod. in seinem Verhalten gegen Reagenzien. *Tr.*

E. Léger. Über den Zucker der Aloine[3]). — Vf. zeigte, daß die beiden *Aloine*, *Barbaloin* und *Isobarbaloin*, welche durch Säuren nicht zers. werden, sich im Laufe der Zeit in Berührung mit A. vollständig zers. Den hierbei aus beiden *Aloinen* gebildeten Zucker nennt Vf. *Aloinose.* Hiernach sind die *Aloine* zweifellos durch Säuren nicht zersetzbare Glucoside. Auch die l. Fermente, das Emulsin und das Ferment des Aspergillus niger, üben keine hydrolysierende Wirkung auf die Aloine aus. *Wt.*

C. Vilmar. Cellotropin[4]). — Mit diesem Namen wird vom Vf. ein Präparat belegt, das durch Einw. von Benzoylchlorid auf Arbutin in neutraler Lsg. entsteht. Dieses *Monobenzoylarbutin* oder Cellotropin, $C_{19}H_{20}O_8$, läßt sich aus heißem W. umkristallisieren. Es bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses Kristallpulver, l. in W., ll. in A.,

---

[1]) Pharmaceutisch Weekblad 40, 1033—1040; Ref. Chem. Centr. 75, I, 205. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 42, 329—332; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1577. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 145—148; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1577. — [4]) Pharm. Zeitg. 49, 272.

unl. in Ä., Bzl. und Chlf., Smp. 184,5°. Beim Koc
Bräunung ein. Einw. verd. Säuren in der Wär
Benzoësäure, Glucose und Hydrochinon, jedoch sc
Fehlingsche Lsg. wird nicht red. Die Konstitution
$. C_6H_4 . O(COC_6H_5)$. Das Cellotropin soll bei Tul
lose Verwendung finden.

Carl Vilmar in Zellerfeld i. H. Verfahren
Monobenzoylarbutin. [D. R.-P. Nr. 151036][1]). -
benzoylarbutin durch Einw. von Benzoylchlorid
schüssigen Arbutins unter wiederholter Neutralisa
erhaltene Prod. ist fast geschmacklos und wird
und Magnesia leicht verseift. Hieraus folgt auch
keit im Körper, welche für die medizinische Verw
wichtig ist.

P. Bertolo. Die Spaltungsprodukte ein
(p-Dimethylnaphtol und Propionsäure[2]). — Vf. zei
$C_{15}H_{18}O_4$, bei der Einw. von $SnCl_2$ und HCl 1
dabei in eine dem Desmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, ä
welche beim Schmelzen mit KOH *p-Dimethylnapl*
liefert. Während aber das Desmotroposantonin
und Essigsäure die entsprechenden santonigen Säu
Red.-Prod. des Artemisins bei der gleichen Beh
scheint aber bei der Red. nach dem Verfahren
der santonigen Säure entsprechendes Prod. zu g
muß hiernach den gleichen Kern enthalten wie da
mit einer Propionsäurekette. *p-Dimethylnapht*
Smp. 136°. *Methylester*, $C_{12}H_{11}OCH_3$, weiße Pris
Äthylester, zähe Fl., *Acetylverb.*, $C_{12}H_{11}O(C_2H_3O)$,
bis 78°. *Ag-Salz der Propionsäure*, $C_3H_5O_2Ag$, klei

Carl Goldschmidt. Über Cantharidin[3]). -
Hexahydro-o-tolylsäure durch Chlorieren, Behand
prod. mit AgCN und Verseifen der so erhaltenen
$-CH_2CN$) zu dem *Cantharidin* zu gelangen.

Adalb. Panchaud. Die Cantharidinbestim
riden[4]). — Vf. hat die von Fischer und Hartwic
insofern abgeändert, als er anstatt HCl konz. H
des *Cantharidins* benutzt, wodurch letzteres nicht
In einem Nachtrage zu dieser Arbeit macht Vf. noc
über die direkte Titration von Alkaloiden, indem
die Arbeit von Keller[5]), sowie diejenige von Be

F. Kraft. Über das Filmaron, die anthelm
stanz des Filixextraktes[7]). — Außer den schon frü
Filixextrakt nachgewiesenen Körpern: Filixsäure,
aspidin, Aspidinol und Filixnigrinen, fand Vf. in d

---

[1]) Patentbl. **25**, 779. — [2]) Gazz. chim. ital.
[3]) Chemikerzeit. **28**, 810. — [4]) Schweiz. Wochensc
128—129. — [5]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1898, S. 150;
— [6]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **42**, 57. —
489—500; Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **42**, 5
f. 1903, S. 1580.

Verbb.: das *Flavaspidinin* und eine *Filmaron* genannte amorphe Säure. *Filmaron*, $C_{47}H_{54}O_{16}$, strohgelbes, amorphes Pulver, Smp. 60°, sll. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2, Amyl-A., Aceton, ziemlich schwer l. in A. und P.Ä., schwer l. in Methyl-A., unl. in W., spaltet sich in alkoh. bzw. Acetonlsg. in Filixsäure und Filixnigrine, bei der gleichzeitigen Einw. von Alkalien und nascierendem H in Filicinsäurebutanon bzw. Filicin, Phloroglucin, Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin, n-Buttersäure und außerdem noch in Aspidinol bzw. seine Spaltungsprodd. Methylphloroglucinmethyläther und n-Buttersäure. Das *Filmaron* muß demnach die Moll. der Filixsäure und des Aspidinols in sich zusammenfassen. *Ca-Salz des Filmarons*, $C_{47}H_{52}O_{16}Ca$, amorphes, fleischfarbiges Pulver. Bei der Einw. von Diazoamidobenzol auf Filmaron in alkoh. Lsg. erhält man, ebenso wie bei der Einw. desselben auf Filixsäure, *Phloroglucin-n-butanon-disazobenzol* in scharlachroten Nadeln vom Smp. 234 bis 235°. Nimmt man aber CCl_4 als Lösungsmittel, so entsteht das auch bei der Einw. von Diazoamidobenzol auf Flavaspidsäure sich bildende *Benzolazomethylphloroglucin-n-butanon* in feinen Nadeln vom Smp. 181°. *Wt.*

Grein. Über das wirksame Prinzip der Herniaria glabra[1]). — Vf. bezweckte mit seiner Untersuchung, aus der genannten Droge, die schon wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchung war, das Herniarin in reiner Form zu isolieren. Zu diesem Zweck hat er frisch gefälltes $Pb(OH)_2$, das zur dicken Paste abgesaugt war, mit dem gepulverten Kraut gemengt und das Gemenge mit verd. A. ausgezogen. Die im Kraut enthaltene gerbstoffähnliche Substanz wird hierbei durch das $Pb(OH)_2$ als weißlichgelbe, unl. Verb. abgeschieden. Das Ganze bringt man in den Perkolator, das Perkolat wird hierauf vom A. befreit und das nach einigen Tagen aus dem wäss. Rückstand abgeschiedene Glucosid gesammelt und getrocknet. Die Lsg. desselben in absolutem A. digeriert man mit Kohle und fällt das Herniarin mit Ä. aus. Diese Reinigung wird mehrmals wiederholt. Das *Herniarin*, $C_{34}H_{59}O_{19}$, ist unl. in Ä., ll. in A., Smp. 228 bis 231°. Beim Verreiben mit H_2SO_4 färbt es sich erst gelb, dann rosa und schließlich dunkelrot. Beim Erhitzen mit W. zerfällt es gemäß der Gleichung: $C_{34}H_{59}O_{19} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{28}H_{49}O_{14}$. Letzteres Prod. ist als *Herniariasäure* anzusehen und vermutlich das wirksame Prinzip von obiger Droge. *Tr.*

Alkaloide.

Chininfabrik Braunschweig, Buchler u. Co., in Braunschweig. Verfahren zur Darstellung von Estern der Alkamine. [D.R.-P. Nr. 151 189][2]). — Durch Einw. der Haloide von Oxycarbonsäuren, bei welchen entweder der H des OH durch ein organisches Radikal oder das ganze OH durch Halogen ersetzt ist, auf die Alkamine erhält man *Alkaminester*, welche in ihrer physiologischen Wirkung sehr nahe den nicht substituierten Alkaminestern (wie Acetyltropeïn, Acetyltropyllupinin, Chlorhydratropyltropeïn) stehen. *Oett.*

---

[1]) Pharm. Zeitg. 49, 257—258. — [2]) Patentbl. 25, 965.

F. W. Semmler. Notiz über einige flü
bestimmte das Molekularbrechungsvermögen
Sparteïn und verglich die so erhaltenen We
In allen 3 Fällen stimmte die gefundene mit d
refraktion überein. Sie betrug für *Coniin*, C_8
$C_{10}H_{14}N_2$, 49,2 und für *Sparteïn*, $C_{15}H_{26}N_2$, 7

E. Feder. Über die Einwirkung von
Oxydationsvorgänge[2]). — Vf. untersuchte die
der Alkaloide bei der Einw. von Cupri-, Merc
oxyd- und Platinoxydsalzen auf folgende oxyda
harzlsg., Chlf.-Lsg. der Guajaconsäure, Aloinls
Pyrogallollsg., Brenzkatechinlsg., Hydrochinc
besonders stark aktivierend erwiesen sich
Morphin, Veratrin, Cocaïn, Codeïn, Chinin
negatives Ergebnis wurde mit keinem Alkaloi
daran untersuchte Vf. noch das Verhalten der A
Traubenzuckerrkk. und der Biuretrk.

M. Scholtz und K. Bode. Über die
verbindungen der Alkaloide[3]). — Vff. suchte
Benzylbromid, Benzyljodid und Jodessigsäu
schiedene Alkaloide das Auftreten stereoisom
es entstand aber stets nur ein einziges Add
benzylat, $C_{23}H_{26}N_2O_4 . C_6H_5CH_2Br$, mittels
Lsg., farblose, oberhalb 200° sich zers. Nadelr
$C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_6H_5CH_2Br$, mittels Benzylbron
300° sich zers. Nadeln. *Strychninjodessigsäur*
$. CH_2JCOOCH_3$, Smp. 240° unter Zers. *Cinc*
ester, $C_{19}H_{22}N_2O . CH_2JCOOCH_3$, Smp. 20
$C_{10}H_{14}N_2(C_6H_5CH_2J)_2$, mittels Benzyljodids
Blättchen, Smp. 214 bis 215°. *Tropinjodessigs*
$. CH_3JCOOCH_3$, Smp. 212°. *Tropinjodbenzyl*
Smp. 236°. *Atropinbrombenzylat*, $C_{17}H_{23}NO_3$.
chen, ll. in A. und w. W., Smp. 215°.

P. Kley. Ein Beitrag zur Analyse der A
Verfahren zur Unterscheidung der *Alkaloide*
ihrer optischen Eigenschaften ausgearbeitet.

H. Siemssen. Die Reaktionen einiger
wasser[5]). — Vf. beschreibt die Rkk., die er
morphinchlorhydrat, Arbutin, Brucin, Cocain,
Strychninnitrat mit bei 20° gesättigtem Brom

L. Rosenthaler und F. Türk. Arsen
Alkaloidreagens[6]). — Vff. berichten über die
arsenhaltiger H_2SO_4 bei Alkaloiden erzielten.
und Thebaïn sind allerdings die Färbungen n
H_2SO_4. Die als Reagens benutzte H_2SO_4

---

[1]) Ber. 37, 2428—2430. — [2]) Arch. Pharm
selbst, S. 568—574. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 43,
S. 1584. — [5]) Pharm. Zeitg. 49, 92. — [6]) Apoth.

Kalium in 100 g konz. H_2SO_4. Die Rk. wurde im Reagenzglase im sd. Wasserbade ausgeführt. Die Farbenrkk. sind tabellarisch zusammengestellt. *Tr.*

Constantin Kollo. Der Identitätsnachweis organischer Arzneimittel, gestützt auf die Immediatanalyse [1]). — Um in *Atropin* (Tropasäuretropinester), $C_8H_9O.COOC_8H_{14}N + H_2O$, auf Tropasäure bzw. Atropasäure zu prüfen, gibt man in ein Probierrohr einige Körnchen $K_2Cr_2O_7$ und 2 ccm konz. H_2SO_4, fügt Atropin und etwa 10 Tropfen A. hinzu und erhitzt, wobei Geruch von Benzaldehyd auftritt. Um das *Tropin* nachzuweisen, erhitzt man Atropin mit rauchender HCl auf etwa 120°, macht nach dem Abkühlen mit NaOH alkalisch, schüttelt mit Ä. aus und erhitzt den Ätherrückstand mit rauchender HCl. Tropin gibt dann einen coniinartigen Geruch. Um im *Cocaïn* (Methylbenzoylecgonin) die C_6H_5CO-Gruppe zu bestimmen, löst man 0,1 g Cocaïn in 1 ccm konz. H_2SO_4 bei Wasserbadwärme und scheidet mit W. die Benzoësäure aus. Letztere wird ausgeäthert und der Ätherrückstand in den Benzoësäureäthylester verwandelt. Nach dem Ausäthern der Benzoësäure bei obiger Spaltung bleibt *Ecgonin* in der wäss. Fl. Dampft man diese ein und erwärmt den Rückstand mit Zn und CaO, so tritt Pyridingeruch auf. Zur Bestimmung der CH_3-Gruppe im Cocaïn erhitzt man dasselbe mit verd. H_2SO_4 und führt den abgespaltenen CH_3OH in CH_3Cl über. Um *Morphin* zu identifizieren, erhitzt man mit festem KOH. Hierbei entweicht CH_3NH_2 und es hinterbleibt Protokatechusäure. Letztere gibt mit $FeCl_3$ eine blaugrüne Färbung, die durch Soda in Blau und schließlich in Rot übergeht. Ferner red. die Säure ammoniakalische Ag-Lsg., nicht aber alkalische Cu-Lsg. Mit HNO_3 gibt Morphin bei 100 bis 110° Pikrinsäure. Im *Codeïn* weist man (OCH_3) nach, indem man durch Erhitzen mit konz. HCl auf 140° CH_3Cl abspaltet. Die zur Trockne verdampfte Lsg. gibt beim nachherigen Schmelzen mit KOH den Geruch von Trimethylamin und neben diesem Protokatechusäure. *Tr.*

E. Beuttner. Über Extrakte und Tinkturen und deren Wertbestimmung [2]). — Vf. hat die neue Methode zur *Alkaloidbestimmung* in Drogen von Panchaud auch zur Wertbestimmung von Extrakten und Tinkturen verwendet. Da die Alkaloidbestimmung in Extrakten und Tinkturen von dem Wasserzusatz, Sandzusatz, sowie der NH_3-Menge abhängig ist, so gibt Vf. genauere Vorschriften über die Bestimmungsmethoden bei dicken, flüssigen und trockenen Extrakten, sowie Tinkturen. Im Anschluß hieran wird die Darst. der Extrakte beschrieben. Es folgt dann die Wertbestimmung der Extrakte und Tinkturen. An den Drogenpulvern, sowie an den hieraus bereiteten Extrakten und Tinkturen hat Vf. den Gehalt an Alkaloiden bestimmt. Untersucht sind in dieser Hinsicht Chinarinde, Aconitknollen, Semen Strychni, Radix Ipecacuanhae, Semen Colae, Belladonnablätter, Hyoscyamusblätter und Cocablätter. *Tr.*

E. Beuttner. Die Panchaudsche Methode der Alkaloidbestimmung von Drogen [3]). — Vf. weist auf die Vorteile dieser Methode hin, da sie bei größtmöglicher Einfachheit sichere Resultate liefert. Die Drogen werden bei diesem Verfahren mit Ä. oder Ä.-Chlf. ausgezogen und die

---

[1]) Pharm. Post **37**, 209—210. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **42**, 57—63, 74—78, 89—93, 101—105. — [3]) Daselbst, S. 15—17.

Auszüge ohne vorherige Ausschüttelung mit besonderen Titrationsmethode unter Anwendun ihren Alkaloidgehalt geprüft. Durch Beispiel die einerseits von Panchaud, andererseits von wird die Genauigkeit der Methode bestätigt.

A. B. Lyons. Eine verbesserte Methode haltiger Drogen [1]). — Vf. hat die Kellers *methode* in der Weise abgeändert, daß 5 bi Droge mit einem Gemisch von NH_3, A. und Ä möglichst schnell in einen Perkolator gebracht nuten langem Stehen mit dem obigen Gemis perkoliert werden. Die weitere Verarbeitung übliche.

Léon Schmitt. Die alkoholischen Tinktur Drogen [2]). — Vf. hat die nach der von der in zu Brüssel 1902 [3]) angenommenen Vorschrift a *donnablättern*, *Canthariden*, *Colchicumsamen*, *Digit wurzel*, *Bilsenkrautblättern*, *Brechnuß* und *Stroph* alkoh. Tinkturen einer vergleichenden Untersu nach der Vorschrift des französischen Arzneibuc Supplements von 1895 hergestellten Tinkturen

E. Léger. Mitteilung über die Bestimn Alkaloidhaltige Drogen [4]). — Vf. machte einig Bestimmung des *Alkaloidgehaltes* in der *Wurz* sowie auch in *Coca*, *Belladonna*, in der *Brechn* in der *Ipecacuanha* und in der *Chinarinde*.

Heinrich Schulze. Beiträge zur Kennt Vf. gibt eine vorläufige Mitteilung über das A 197 bis 198° gefunden wurde. Die Analyse d Salze, sowie die des Aconinchlorhydrats führe Formeln $C_{37}H_{47}O_{11}N$ oder $C_{34}H_{45}O_{11}N$. Vo wurden das *Bromhydrat*, $C_{34}H_{46}O_{11}NBr + 2^1/_2$ $C_{34}H_{46}O_{11}NAuCl_4$, dargestellt. Das *Aconinchl* kristallisiert in wasserklaren Kristallen mit 2 H Vf. macht diese vorläufigen Angaben, um sich bearbeitung dieses Gebietes zu sichern.

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis III. Atropin [6]). — Vf. fand, daß von den Metall mit *Atropin* keine Rk. gibt. Die Einw. von Hg ist eine wesentlich reduktive, und das $HgNO$ duktion befähigt. $PtCl_4$ und $PdCl_4$ wirken nur ein, beim Zusatz von erwärmter H_2SO_4 tritt de auf unter Dunkelfärbung der Lsg. $BiCl_3$ gibt n satz von konz. H_2SO_4 eine prächtige, allmählich v

---

[1]) Pharm. Rev. 21, 428—430; Ref. Chem. Centr Chim. [6] 19, 5—10, 56—63, 126—132, 190—195. — — [4]) Daselbst [6] 19, 329—337, 479—484. — [5]) Ap [6]) Chemikerzeit. 28, 1048—1050.

gelbe Färbung. Nitroprussidnatriumlsg. gibt mit *Atropin* eine rötliche Fällung. Beim Erwärmen von *Atropinsulfat* mit Rohrzucker und HCl erhält man eine schöne, rosenrote Färbung. Atropinsulfat liefert mit H_3AsO_3 und H_3AsO_4 auf Zusatz von konz. H_2SO_4 Ringe von red. As. Mit konz. $SbCl_3$-Lsg. gibt *Atropinsulfat* beim Erwärmen eine hellgrüne Fl., welche durch $SnCl_2$ nicht verändert wird. $Co(NO_3)_2$ endlich gibt in verd. Lsg. mit *Atropinsulfat* eine grüne Fl. Die schärfste und charakteristischste aller Atropinrkk. ist aber die auf der Hervorrufung des Blütengeruches durch Atropin und konz. H_2SO_4 beruhende. *Wt.*

Firma E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung der Brommethylate und Bromäthylate von Alkaloiden der Tropeïn- und Scopoleïngruppe. [D. R.-P. Nr. 145 996][1]). — Durch Einw. von Methyl- oder Äthylbromid bei gewöhnlicher Temperatur auf die Lsgg. der freien *Alkaloide* der *Tropeïn-* und *Scopoleïngruppe* in A., Aceton, Chlf. usw. erhält man die Bromalkylate der betreffenden Alkaloide, welchen einerseits die unerwünschten Nebenwirkungen derselben fehlen, andererseits die geschätzten Eigenschaften der Pflanzenbasen erhalten sein sollen. *Oett.*

E. H. Farr und R. Wright. Das angezweifelte Vorhandensein eines mydriatischen Alkaloids in Lactuca virosa[2]). — Vff. haben aus alkoh. Extrakten von *Lactuca virosa* mit Chlf. 1,4 mg eines weißen, kristallinischen Rückstandes erhalten, der mit den Reagentien von Mayer und Thresh Alkaloidrkk. zeigte, in das Auge gebracht aber eine sehr kräftige mydriatische Wirkung hervorbrachte. *Wt.*

James Johnston Dobbie und Charles Kenneth Tinkler. Die Konstitution des Hydrastinins[3]). — Das *Hydrastinin*, $C_{11}H_{13}NO_3$, ein Derivat des Hydrastins, steht in naher Beziehung zu dem Cotarnin, von dem es sich nur durch das Fehlen der Methylgruppe im Benzolkern unterscheidet. Es ist eine farblose, kristallinische Verb. und gibt mit wasserfreiem und alkoholfreiem Ä. oder Chlf. eine farblose, mit W. oder A. dagegen eine gelbe, fluorescierende Lsg. Die Untersuchung der Absorptionsspektra des Hydrastinins und der Hydrastininderivate führte zu ganz ähnlichen Resultaten, wie sie früher[4]) bei dem Cotarnin und seinen Derivaten erhalten wurden. Die Absorptionsspektra der farblosen und der gefärbten Hydrastinlsgg. sind vollständig verschieden voneinander. Die ersteren sind so gut wie identisch mit denen des *Hydrastinins*, dessen Konstitution durch die Formel $C_7H_4O_2(-CH_2-N-CH_3, -CH_2-CH_2)$ ausgedrückt wird, die letzteren dagegen mit denen der Hydrastininsalze. Hieraus läßt sich folgern, daß das *Hydrastin* dieselbe Konstitution besitzt, wie das Hydrastinin und daß für dasselbe die Carbinolformel $C_7H_4O_2[-CH(OH)-N-CH_3, -CH_2-CH_2]$, welche dasselbe als Derivat des Hydrastinins erscheinen läßt, indem 1 At. H durch die OH-Gruppe ersetzt ist, der Formel mit offener Kette bzw. der Aldehydformel von Roser vorzuziehen ist. Andererseits zeigt die Über-

---

[1]) Patentbl. 25, 1. — [2]) Pharm. J. 18, 186—187; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1091; vgl. dagegen JB. f. 1903, S. 1593. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 1005—1010. — [4]) Daselbst 83, 598; JB. f. 1903, S. 1619.

einstimmung der Absorptionsspektra der wäss. od
Hydrastins mit denen der Hydrastininsalze, daß in d
das Hydrastin die quaternäre Ammoniumform C_7H_4(
$-CH_2-CH_2$] besitzt.

Martin Freund und Heinrich Beck. Üb
vom Dihydroberberin sich herleitender Basen. [I.
stellten mit Hilfe der Grignardschen Rk. aus Be
Berberinsalzen das Benzyl-, Methyl- und Phenyl
Benzyldihydroberberin, $C_{27}H_{25}NO_4$, aus Berberinal
oder Berberinchlorhydrat mit Benzylmagnesiumc
einer Spur J, citronengelbe, rhombische Täfelchen,
HCl-Salz, $C_{27}H_{25}NO_4.HCl$, Smp. 165 bis 166
$C_{28}H_{28}NO_4J$, durch 3stündiges Erhitzen von Benzy
CH_3J im geschlossenen Rohre auf 100°, gelbes Kri
bei 181 bis 182°. *Methyldihydroberberin*, $C_{21}H_{21}$
chlorhydrat und Methylmagnesiumjodid, gelbe Kri
135°. *HJ-Salz*, $C_{21}H_{21}NO_4.HJ$, hellgelbe Blättche
249°. *HBr-Salz*, dunkelbraune Kristalle. *P*
$C_{26}H_{23}NO_4$, aus Berberinchlorhydrat und Phenylma
Zusatz einer Spur J, bräunlich gelbe, glänzende, z
Smp. 195°.

J. O. Schlotterbeck und H. C. Watkins.
des Chelidonins [3]). — Durch Darst. einer *Monoacet*
chen, Smp. 161°, sowie einer *Monobenzoylverb.*, v
Smp. 217°, wiesen Vff. im *Chelidonin* das Vorhandens
nach. Dasselbe hat demnach die Formel $C_{20}H_{18}$(C
Erhitzen mit Zn-Staub und Eisessig wird das C
gegriffen, bei der Kalischmelze und Zn-Staubdest.
nur CO_2, NH_3 und CH_3NH_2 nachweisen. Gegen
Phenylhydrazin verhält sich das *Chelidonin* gan
Oxydationsmittel wird es völlig zerstört.

H. Carette. Untersuchung über einige Chi
den Untersuchungen des Vfs. kristallisiert das *ne*
Chinins entweder mit $2^1/_2$ Moll. Kristallwasser
Kristallalkohol. Im ersteren Falle bildet es strahle
zusammengewachsene Massen, im letzteren Falle er
gebildete Kristalle, die nach Messungen von Wy
rhombischen System angehören. Beim Liegen an
seinen Kristallalkohol und geht dabei in ein $^1/_2$
Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.^1/_2H_2O$, über. Das *wasse*
Salz ist außerordentlich hygroskopisch, es nimmt
Luft sehr schnell $2^1/_2$ Moll. und in feuchter Luft
es schm. bei 180 bis 185°. Es zeigt ein spez. Dr
$[\alpha]_D = -233°$ bei 17 bis 19°.

---

[1]) Ber. **37**, 4673—4679. — [2]) Siehe Gadamer,
— [3]) Pharm. Arch. **6**, 141—144; Ref. Chem. Centr.
JB. f. 1903, S. 1594. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 34

Carlo Erba. Über das neutrale Chininchlorhydrat [1]). — Vf. machte darauf aufmerksam, daß das *Chinindichlorhydrat* nicht, wie Carette [2]) angibt, mit $1^1/_2$ Moll. Kristallalkohol, sondern mit 1 Mol. Kristallalkohol und 1 Mol. W. kristallisiert, also nach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2HCl . C_2H_6O . H_2O$ konstituiert ist. *Wt.*

C. Martinotti und G. Castellini. Einige unkristallisierbare Alkaloide im Chininsulfat. Reinigungsmethoden. Behandlung der Mutterlaugen. Sofortige Bereitung des Chinindichlorhydrats [3]). — Das Verfahren der Vff. zur Reinigung des *Chininsulfats* von den demselben anhaftenden harzartigen, amorphen Substanzen gründet sich auf die beiden Tatsachen, daß 1. die unkristallisierbaren, harzartigen Prodd. in vollkommen neutralen und in sauren Fll. in Lsg. bleiben, und daß 2. in verd. und chininarmen, noch mit amorphen Verbb. verunreinigten Fll. diese Verbb. durch Alkalien zuerst niedergeschlagen werden. Vff. empfehlen, möglichst vom basischen *Chininchlorhydrat* auszugehen und dasselbe in das *Dichlorhydrat* überzuführen, anstatt das Sulfat anzuwenden. *Wt.*

A. Christensen. Über Bromderivate von Chinaalkaloiden und über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen [4]). — Vf. beschrieb folgende, von ihm dargestellte Derivate von Chinaalkaloiden: *Cinchonidindibromid*, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$, durch Kochen von Cinchonidindibromidhydratperbromid mit W., orangerote, in W. mit gelber Farbe schwer l. und im reflektierten Lichte eine prächtige, grüne Fluorescenz zeigende Verb. *Dibromcinchonidin* und *Dioxycinchonidin* erwiesen sich als identisch mit obigem *Cinchonidindibromid* und dem Dehydrocinchonidin, und das von Galimard [5]) beschriebene *Bibromcinchonidin* wurde ebenfalls mit obigem *Cinchonidindibromid* identisch gefunden. *Monobromcinchonidin*, $C_{19}H_{21}BrN_2O$, durch Kochen von Cinchonidindibromid mit A. und KOH dargestellt, weißes, aus mikroskopischen, sternförmig angeordneten Nadeln bestehendes Pulver, unl. in W., schwer l. in A., linksdrehend. *Oxalat*, $(C_{19}H_{21}BrN_2O)_2 . C_2H_2O_4 . 2H_2O$, schwer l. in kaltem W. *HBr-Salz*, $C_{19}H_{21}BrN_2O . 2HBr . 2H_2O$, weiße, ziemlich harte, aus Blättern bestehende Rosetten. *Dehydrocinchonidin*, $C_{19}H_{20}N_2O$, dargestellt durch Kochen von Cinchonidindibromid mit A. und KOH, kristallinisches Pulver, ll. in Chlf., schwer l. in Ä., Smp. 194°. *Oxalat*, $(C_{19}H_{20}N_2O)_2 . C_2H_2O_4 . H_2O$, mikroskopische, sechsseitige, kurze Säulen, ll. in A., schwer l. in Ä., noch schwerer in W., zers. sich über 190°. *HCl-Salz*, $C_{19}H_{20}N_2O . HCl . 2H_2O$, mikroskopische, quadratische, zugespitzte Tafeln, ziemlich schwer l. in kaltem, ll. in sd. W. *Dibromcinchonidinbromhydratperbromid*, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O . 2HBr . Br_2$, entsteht durch Einw. von Br auf die Lsg. von Dehydrocinchonidin in Eisessig und HBr, bei 50 bis 60°, mikroskopische, bernsteingelbe Kristalle, unl. in Ä. und kaltem Eisessig. *Dibromcinchonidin*, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, aus dem Perbromid durch Reduktion mit SO_2 und Fällen mit NH_3, dünne, prismatische, zu Rosetten vereinigte Nadeln, Smp. 186°. *Chinindibromid*, $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$, schon von

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 550—551. — [2]) Vgl. das vorige Referat. — [3]) Boll. chim. farm. 43, 529—536; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1154—1155. — [4]) J. pr. Chem. [2] 69, 193—222; vgl. JB. f. 1903, S. 1600. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 25, 84 (1901).

Comstock und Königs[1]) erhalten durch E
einer Lsg. von Eisessig und HBr. *Monobr*
aus dem Dibromid mit alkoh. KOH, lange N
Ä., äußerst ll. in A., schwer l. in Chlf., Smp.
und NH_3 die Thalleiochininrk., linksdrehend.
. 2 HCl . H_2O, kleine, harte, halbkugelförmige K
förmig angeordnete Nadeln. *HBr-Salz*, C_{20}
große, gelbliche, halbkugelförmige Kristallg
oder Prismen. *Sulfat*, $(C_{20}H_{23}BrN_2O_2)_2 . H_2$
Nadeln. *Monobromchininherapathit*, 4 $(C_{20}H_{23}$
ähnelt dem Herapathit vollkommen. *Dehydro*
Kochen von Chinindibromid mit A. und KOH
lange, dünne Nadeln, ll. in A. und Chlf., zien
W., sublimiert in schönen Nadeln, Smp. 184
. $C_2H_2O_4$. x H_2O, schwer l. in kaltem W. un
Smp. 133 bis 134°. *HCl-Salz*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$
farblosen Blättern bestehende Kristallgrup
pathit, 4 $C_{20}H_{22}N_2O_2$. 3 H_2SO_4 . 2 HJ . J_4, wur
erhalten. Ein *Dibromadditionsprod. des Dehy*
erwies sich als sehr unbeständige Verb.

P. Carré. Über die Chininglycerinphos
phosphorsäure[3]) bildet mit *Chinin* ein basisch
Basisches Chininglycerinphosphat, PO[–C
–OH$C_{20}H_{24}N_2O_2$, –OH$C_{20}H_{24}N_2O_2$] . 4 H_2O, d
Lsgg. von Glycerinphosphorsäure (1 Mol.) und
feine, 4 Moll. Kristallwasser enthaltende Nad
in W., Smp. 148,5°. *Neutrales Chininglycerin*
–CH_2–O–PO(OH_2)$C_{20}H_{24}N_2O_2$. 2 H_2O, darg
1 Mol. Glycerinphosphorsäure mit 1 Mol. Chi
Kristallwasser enthaltende Nadeln, leichter
basische Salz, unl. in Ä., in Aceton l. im wasser
haltigen Zustande, Smp. 151 bis 152°.

J. B. Ballandier. Mitteilungen über ei
Vf. zeigte, daß das *Chinin* und das *Chinidi*
beim Behandeln mit Br-Dämpfen oder Chl
verlieren und eine schwach gelbe Färbung a
1 Tropfen $CuSO_4$-Lsg. und dann von NH_3
pfirsichblütfarben, dann violett und endlich
Zusatz von Mineralsäuren in Blau oder Vio
mit Br-Dämpfen behandelte Chininlsg. mit N
die bekannte Thalleiochininrk. Setzt man zu
Lsg., so erhält man eine tiefblaue Färbung.
geben mit Tannin-H_2SO_4 die gleiche grüne u
und konz. H_2SO_4 eine prachtvoll carminrote

E. Léger. Die Reaktion zum Nachweis de
— Vf. verweist darauf, daß die bekannte Rk.,

[1]) Ber. 25, 1550; JB. f. 1892, S. 2414 ff. –
803—805. — [3]) Siehe Carré, Compt. rend. 138,
— [4]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 151—152. — [5])
Pharm. 42, 401—403; J. Pharm. Chim. [6] 19, 2

wasser und NH_3 mit *Chinin* eine smaragdgrüne Färbung geben, mit verd. Chininlsgg. am besten geht. Ein genaues Einhalten der Brommenge ist nach Versuchen des Vfs. nötig, während die NH_3-Menge ziemlich schwanken kann. Will man diese Rk. auch quantitativ verwerten, so ist das nur möglich, wenn man unter genau gleichen Bedingungen arbeitet und den Chiningehalt schätzungsweise bestimmt, in einer Lsg., die außer Chinin kein Chinidin enthält. In einer Nachschrift erklärt Vf. diese Methode zur Schätzung des Chiningehaltes für unzuverlässig. *Tr.*

E. Léger. Über Bestimmung des Chinins vermittelst der J. J. Andréschen Reaktion [1]). — Vf. zeigte, daß auch nach den Vorschriften des schweizerischen und italienischen Arzneibuches sich die Rk. von J. J. André zur Bestimmung des *Chinin*gehaltes in der Chinarinde nicht verwerten läßt. *Wt.*

P. Guigues. Über den Nachweis des Chinins vermittelst der J. J. Andréschen Reaktion [2]). — Vf. teilte mit, daß es ihm nicht gelang, in einem aus Chinarinde hergestellten Weine das *Chinin* vermittelst der J. J. Andréschen Rk. nachzuweisen, weil die in dem schließlich hinterbleibenden Rückstande neben dem *Chinin* vorhandenen Extraktivstoffe die Rk. verdeckten. *Wt.*

E. Léger. Über die Bestimmung des Chinins in seinen Mischungen mit den anderen Chinaalkaloiden [3]). — Während die Methoden von Carles und Oudemans zur Bestimmung des *Chinins* in seinen Mischungen mit den anderen Chinaalkaloiden, jede für sich, keine genauen Resultate liefern, zeigte Vf., daß man durch die Vereinigung der beiden Methoden, indem man das nach Carles erhaltene Gemisch der Alkaloidsulfate in basische Tartrate umwandelt, praktisch verwertbare Resultate erhält. *Wt.*

Nicolaus Matolcsy. Über die Bestimmung des Chinins [4]). — Schüttelt man eine alkalisch gemachte Chininsalzlsg. mit Ä. aus, so bleibt ein Teil des *Chinins*, da 10 Proz. des Ä. vom W. aufgelöst werden, in der wäss. äth. Fl. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle setzt Vf. eine gesättigte NaCl-Lsg. vor dem Ausschütteln zu. Da 50 ccm einer bei 15 bis 20° gesättigten wässerigen NaCl-Lsg. beim Schütteln mit Ä. nur 0,2 ccm Ä. aufnehmen, so schüttelt Vf. mit 20,2 ccm Ä. aus, pipettiert dann 10 ccm der äth. Lsg. (Hälfte der Gesamtmenge) ab, dampft ab, trocknet und wägt den Trockenrückstand. Auch titrimetrisch hat Vf. in der äth. Lsg. nach Zusatz von A. und W. unter Anwendung von gewissen Indicatoren (Lackmus, Lacmoid, Azolitmin) den Chiningehalt bestimmt. Die Methode wurde an reinem Chinin, sowie einer Reihe von Chininsalzen erprobt. *Tr.*

Emil Sohn in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer leicht löslichen, Chinin und Pilocarpin enthaltenden Lösung. [D. R.-P. Nr. 153767] [5]). — Durch Zusammenschmelzen von *Pilocarpin*- und *Chininchlorhydrat* oder Vermischen der alkoh. oder $CHCl_3$-Lsgg. oder

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 19, 434—435. — [2]) Daselbst [2] 20, 55—57. — [3]) Daselbst [6] 19, 427—434. — [4]) Pharm. Post 37, 177—179, 193—194. — [5]) Patentbl. 25, 1694.

Erwärmen der beiden Komponenten mit dest. W mische Verb., ll. in W., Smp. 98 bis 99°, welche b schaften besitzt und bei gewissen Haarwurzele Wirkung haben soll.

Vereinigte Chininfabriken Zimmer in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung [D. R.-P. Nr. 152174] [1]). — Man erhitzt den be H_2SO_4 auf Chinin oder ein Chininsalz bei gew entstehenden sauren, alkalilöslichen Körper länger Das sich bildende *Oxyhydrochinin* soll für ph dienen.

Paul Rabe und William Denham. Notiz abspaltung in saurer Lösung [2]). — Das *Jodmethyl* beim Erhitzen in verd. essigsaurer Lsg. in *M* Die Aufspaltung des Cinchoninjodmethylates unt bindung erfolgt hiernach also nicht nur in alka würdigerweise auch in essigsaurer Lsg. *Methy* bis 75°.

H. Skraup und R. Zwerger. Weitere Un Cinchoninisobasen [3]). — Vff. [4]) zeigten, daß aus d von Hesse [5]) durch Einw. von konz. HCl auf α-iso Hydrochlorcinchonin entstehenden *Hydrochlor-c* KOH eine Verb. abgeschieden wird, die nicht n *Cinchonin* erkannt werden konnte, die vielmehr Ähnlichkeit hat und vielleicht auch mit diesem Hydrochlor-α-iso-cinchonin bei der Einw. von HCl nur als Nebenprod. entsteht, während in der Haup Hydrochlorcinchonin gebildet wird, so entsteht d gar nicht aus dem α-iso-Cinchonin, sondern dur gewöhnlichen Hydrochlorcinchonin. *β-iso-Cincho* geben, ebenso wie das *α-iso-Cinchonin* beim Erhit wöhnlichem Druck außer dem gewöhnlichen Hyd zweite isomere Verb. und bleiben sonst größtent der Einw. von Chlf. auf die drei Isobasen ergab *α-iso-* und *β-iso-Cinchonin* zum Unterschiede von reagieren, daß *Allocinchonin* aber, ebenso wie da addiert; die hierbei entstehende Verb. ist aber chlorid nicht identisch.

K. Kaas. Zur Konstitution des β-iso-Cincho festzustellen, ob das *β-iso-Cinchonicin* eine En Während die Einw. von PCl_5, Benzoylchlorid und Frage unentschieden ließ, entschied das Verhalten gegen CH_3J für seine Ketonnatur. *Saures Ch* . 2 HCl, mikroskopische, kurze, derbe, gelbliche, h Smp. 150°. *HCl-Salz der Benzoylverb.*, $C_{26}H_{25}N$

---

[1]) Patentbl. 25, 1124. — [2]) Ber. 37, 1674—1675 113, II b, 561—573. — [4]) Siehe auch Monatsh. Che S. 1601. — [5]) Ann. Chem. 276, 96; JB. f. 1893, S. 1 Ber. 113, II b, 763—770.

Nadeln, Smp. 228°. *Jodmethylat*, $C_{19}H_{21}N_2O.(CH_3)HJ$, kurze, dicke, schwach gelbliche, bei 268° sich zers. Prismen, gibt beim Behandeln mit NH_3 in methylalkoh. Lsg. eine methylierte Base, deren *HCl-Salz*, $C_{19}H_{21}N_2O(CH_3).HCl$, lange, feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln bildete und sich als identisch erwies mit dem HCl-Salz der aus dem Jodmethylat des *β-iso-Cinchonins* beim Behandeln mit KOH erhaltenen Base. Das *β-iso-Cinchonicin* steht hiernach also in der gleichen Beziehung zu dem *β-iso-Cinchonin* wie das Cinchonicin zum Cinchonin. *Wt.*

J. Warin. Über die Bestimmung der Cinchotannate in dem Chinafluidextrakt von de Vrij[1]). — Vf. hält die Methode von de Vrij zur Bestimmung der *Cinchotannate* in dem Chinafluidextrakt für nicht sehr empfehlenswert. Will man aber dieses Verfahren zur vergleichenden Untersuchung zweier Präparate anwenden, so ist es unerläßlich, Filter von gleichem Durchmesser und gleiche Mengen Waschwasser zu benutzen. Vf. gibt der direkten Bestimmung der Alkaloide den Vorzug. Den Gehalt eines Präparates an Cinchogerbsäure bestimmt man in der Fl., aus welcher die Alkaloide mit Ä. ausgefällt sind, und in welcher sich dieselbe in Gestalt ihres NH_4-Salzes vorfindet. *Wt.*

William Garsed. Über Rohcocaïn[2]). — In den Cocablättern sind die vier Alkaloide: *Cocaïn, Truxillin, Cinnamylcocaïn* und *Tropococaïn* enthalten, letzteres aber nur in so geringer Menge, daß es nicht berücksichtigt wird. Zur Bestimmung der drei Alkaloide: *Cocaïn, Truxillin* und *Cinnamylcocaïn* in Rohdrogen schlägt Vf. folgende zwei Verfahren vor. Entweder wird das durch Extraktion aus den Blättern erhaltene Rohcocaïn gewogen, in verd. H_2SO_4 gelöst, mit $KMnO_4$ oxydiert, das hierbei unangegriffen gebliebene *Cocaïn* und *Truxillin* mit Ä. extrahiert, getrocknet und gewogen. Die Differenz gegen die erste Wägung ergibt das *Cinnamylcocaïn*. Die beiden anderen Alkaloide werden verseift, die erhaltenen Säuren mit Ä. extrahiert, der äth. Rückstand in W. gelöst, abfiltriert, der unl. gebliebene Rückstand als *Truxillinsäure* berechnet und die *Benzoësäure* im Filtrat titriert. Oder man verseift das Rohcocaïn sofort, berechnet die *Cinnamylsäure* aus der Bromaufnahme (= 130 Proz.), bestimmt das *Truxillin* auf Grund seiner Unlöslichkeit in W. und hat das *Cocaïn* als Differenz. Bei der ersten Methode werden alle durch $KMnO_4$ oxydierbaren Nebenbestandteile mit als *Cinnamylcocaïn* berechnet. *Wt.*

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Neue Reaktionen zum Nachweis des Cocaïns[3]). — Vf. fand, daß beim tropfenweisen Versetzen einer mäßig konz. Lsg. eines *Cocaïnsalzes* mit einer konz. Nitroprussidnatriumlsg. sofort eine Trübung entsteht, welche auf der Ausscheidung von nitroprussidwasserstoffsaurem Cocaïn beruht. Ferner entsteht beim tropfenweisen Versetzen einer ziemlich starken Cocaïnsalzlsg. mit einer konz., kalt gesättigten Urannitratlsg. sofort ein gelber, kristallinischer Niederschlag. Wird eine Lsg. von reiner Titansäure in konz. H_2SO_4 mit einer Spur festen *Cocaïnchlorhydrats* versetzt und die Mischung dann erwärmt, so färbt sich die Fl. je nach der Menge des angewendeten Cocaïnsalzes allmählich schön violett bis blau.

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 19, 233—236. — [2]) Pharm. J. 71, 784—791; Ref. Chem. Centr. 75, I, 761—762. — [3]) Chemikerzeit. 28, 299.

Versetzt man ein Gemisch von festem äthylschwefelsaurem Kalium und einer Spur *Cocaïnchlorhydrat* mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 und erwärmt, so macht sich ein deutlicher Pfefferminzgeruch bemerkbar. Versetzt man endlich ein Gemisch von *Cocaïnchlorhydrat* und Harnstoff mit konz. H_2SO_4 und erwärmt, so erhält man eine allmählich immer stärker werdende Blaufärbung. *Wt.*

C. Reichard. Neue Cocaïnreaktionen[1]). — Bringt man einen Tropfen einer konz. Co-Nitratlsg. auf eine Porzellanplatte, indem man denselben mit dem Glasstab möglichst verbreitet, so erhält man beim Zufügen einiger Kriställchen eines *Cocaïnsalzes* eine hellblaue Färbung. Werden einige Tropfen einer konz. wäss. $FeCl_3$-Lsg. in einer Porzellanschale mit einem Cocaïnsalz verrieben und läßt man die bedeckte Schale einige Stunden stehen, so erhält man einen dunkelgrünen, von dem gelben Trockenrückstand ($FeCl_3$) scharf sich abhebenden Farbenring. Auch beim langsamen Verdunsten einer Kupferoxydammoniaklsg., die mit einem Cocaïnsalz verrieben ist, beobachtet man an den Rückstandrändern eine schöne hellgrüne Farbe. Löst man eine kleine Messerspitze voll As_2O_3 mit etwas NaOH, gibt Cocaïnsalz hinzu und säuert mit konz. H_2SO_4 an, so erhält man nach einigen Stunden ein schwärzliches Pulver, das vermutlich aus As besteht. *Tr.*

C. E. Carlson. Zur Prüfung des Cocaïnhydrochlorids[2]). — Vf. zeigt, daß bei der $KMnO_4$-Probe mit *Cocaïnhydrochlorid* der Zusatz von verd. H_2SO_4 eine wesentliche Rolle spielt, je nachdem er vor oder nach der $KMnO_4$-Lsg. zugesetzt worden ist. Da verd. H_2SO_4 die $KMnO_4$ reduzierende Substanz (Cinnamylcocaïn) vollkommen umwandeln kann, so wird man, wenn man auf eine solche im Cocaïnhydrochlorid prüfen will, unter allen Umständen die H_2SO_4 ausschließen. Vf. betont noch, daß es im Handel reines Cocaïnhydrochlorid gibt, das ohne H_2SO_4 mit $KMnO_4$ $^1/_2$ Stde. unverändert bleibt. *Tr.*

J. Gadamer und F. Amenomiya. Über die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ecgonin. (II. Mitteilung[3]). — Vff. hatten früher[4]) gefunden, daß in dem *Ecgonin* von den vier asymmetrischen C-Atomen das erste linksdrehend und das zweite rechtsdrehend sein muß. Sie stellten jetzt fest, daß das dritte und vierte as-C-Atom in dem *l-Ecgonin* beide linksdrehend sein müssen, während in dem von Willstätter[5]) richtiger als *d-ψ-Ecgonin* bezeichneten *d-Ecgonin* das dritte as-C-Atom zwar unverändert linksdrehend ist, das vierte as-C-Atom aber rechtsdrehend sein muß. *Wt.*

E. H. Farr und R. Wright. Zur Verteilung der Alkaloide in Conium maculatum[6]). — Nach den Untersuchungen der Vff. zeigen die Schierlingspflanzen mit dem Fortschreiten des Wachstums eine schnelle Zunahme der Alkaloide, besonders stark aber bei dem Samenansatz. Der Höhepunkt liegt bei Dreiviertel der Reife. Bei der weiteren Samenreife verschwinden die Alkaloide erst langsam, dann schneller und scheinen in Eiweiß umgewandelt zu werden. Zur Bestimmung werden

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 45, 645—648. — [2]) Daselbst, S. 69—70. — [3]) Arch. Pharm. 243, 1—16. — [4]) Daselbst 239, 663—672. — [5]) Ann. Chem. 326, 47; JB. f. 1903, S. 1589 ff. — [6]) Pharm. J. 18, 185—186; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1090—1091.

die zerkleinerten Pflanzenteile mit 70 %igem A. extrahiert, der Extrakt mit Chlf. ausgeschüttelt und die Alkaloide als HCl-Salze gewogen. *Wt.*

Martin Freund. Zur Kenntnis des Cytisins [1]). — Vf. zeigte, daß bei der Einw. von HJ und P auf Cytisin neben der schon früher [2]) beschriebenen Verb. $C_{11}H_{11}NO$, für welche er den Namen *Cytisolin* vorschlägt, noch eine stark basische Verb., $C_{11}H_{15}N$, welche er *β-Cytisolidin* benennt, und außerdem noch ein Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen entstehen, deren Trennung nicht gelang. Das Cytisolin wird durch CrO_3 zu einem Körper, $C_{11}H_9NO_3$, oxydiert, welcher als *Cytisolinsäure* bezeichnet wird; bei der Red. mit Na und A. geht es in eine Base, $C_{11}H_{15}N$, über, welche mit dem oben erwähnten *β*-Cytisolidin nicht identisch ist und daher *α-Cytisolidin* benannt wird. Dasselbe ist auch mit dem N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin nicht identisch. *Cytisolin*, $C_{11}H_{11}NO$, prachtvolle Nadeln aus A., Smp. 199°. *Nitrocytisolin*, $C_{11}H_{10}(NO_2)NO$, mit konz. HNO_3, gelbe kristallinische Verb., Smp. 275°. *Cytisolinsäure*, $C_{11}H_9NO_3$, feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Eisessig, Smp. oberhalb 350°. *α-Cytisolidin*, $C_{11}H_{15}N$, nach Coniin riechendes, flüchtiges Öl. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{11}H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe, kristallinische Verb., Smp. 216°. *Pikrat*, ölige Masse. *β-Cytisolidin*, $C_{11}H_{15}N$, flüchtige, intensiv coniinartig riechende, stark basische Verb. *HCl-Salz*, kleine, seideglänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 250 bis 260°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{11}H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe Nädelchen, Smp. 235° unter Zers. *Pikrat*, goldgelbe, mikroskopische Nadeln, Smp. 228 bis 229°. *Wt.*

H. Pommerehne. Über das Damascenin [3]). — In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen über das *Damascenin* [4]) teilte Vf. mit, daß das bei der Einw. von HJ auf das Damascenin unter Abspaltung einer CH_3-Gruppe entstehende Prod. ein *HJ-Salz*, $C_8H_9NO_3 . HJ$, bildet, tafelförmige Kristalle, Smp. 198 bis 200°. *HCl-Salz*, $C_8H_9NO_3 . HCl . H_2O$, farblose, kugelige oder warzenförmige, aus sehr feinen Nadeln bestehende Gebilde, Smp. 217 bis 218°. Gegen $Ba(OH)_2$ verhält sich das Damascenin ebenso wie gegen KOH oder Na_2CO_3, und bei der Oxydation mit $Ba(MnO_4)_2$ liefert es NH_3, Methylamin und Oxalsäure. *Wt.*

Oskar Keller. Über das Damascenin [5]). — Vf. untersuchte das Verhalten des *Damascenins* gegen Br, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, suchte in der durch mol. Umlagerung aus dem *Damascenin* entstehenden Säure, dem *Damascenin-S*, das Vorhandensein einer COOH-Gruppe nachzuweisen, studierte das Verhalten desselben gegen CH_3J und HNO_2 und stellte schließlich Versuche an, um das N-Atom aus dem *Damascenin* bzw. dem *Damascenin-S* abzuspalten. *HCl-Salz des Damascenins*, $C_9H_{11}NO_3 . HCl . H_2O$, rein weiße Nadeln, Smp. 193 bis 197° unter Zers., gibt beim Behandeln mit Br in alkoh. Lsg. die *Verb.* $C_9H_{11}Br_2NO_3 . HBr$, kleine, würfelähnliche, weiße Kristalle, Smp. 198 bis 201°, und beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid, bzw. Acetylchlorid ein *Monoacetylprod.*, $C_9H_{10}NO_3(CH_3CO)$, farblose rechteckige Tafeln aus A., nadelförmige Kristalle aus W., Smp. 203 bis 204°. *Damascenin-S*, $C_9H_{11}NO_3 . 3H_2O$, aus dem Damasceninchlorhydrat durch

---

[1]) Ber. **37**, 16—22. — [2]) Ber. **34**, 617. — [3]) Arch. Pharm. **242**, 295—298. — [4]) Daselbst **238**, 531; **239**, 34. — [5]) Daselbst **242**, 299—327.

Kochen mit KOH, dicke Prismen oder rhombische Tafeln, Smp. 143 bis 144°. *HCl-Salz*, $C_9H_{11}NO_3 . HCl . H_2O$, Smp. 209 bis 211°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_9H_{11}NO_3 . HCl)_2 . PtCl_4 . 4 H_2O$, kleine, gelbe, nadelförmige, zu sternförmigen Gruppen vereinigte Kristalle, Smp. 202 bis 203°. *HBr-Salz*, $C_9H_{11}NO_3 . HBr . H_2O$, farblose, durchsichtige Nadeln, Smp. 204 bis 206°. *Sulfat*, $C_9H_{11}NO_3 . H_2SO_4 . H_2O$, feine, glänzende Nadeln, Smp. 209 bis 210°. *Ag-Salz*, $C_9H_{10}AgNO_3 . H_2O$, amorpher Niederschlag. *Cu-Salz*, $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu . {}^1/_2 H_2O$, tiefgrüne, zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln. Daneben entsteht auch noch ein basisches, blaues Salz. *HCl-Salz des Methylesters*, $C_9H_{10}(CH_3)NO_3 . HCl . H_2O$, feine Nadeln, Smp. 199 bis 200°. *Acetylverb.*, $C_9H_{10}(CH_3CO)NO_3$, farblose Nadeln, Smp. 203 bis 204°, bleibt beim Erhitzen mit CH_3J unverändert. *Br-Verb.*, $C_9H_{11}Br_2NO_3$, farblose, nadelförmige, zu Büscheln vereinigte Kristalle, ll. in W. und A., unl. in Ä., Smp. 206 bis 208°. *Jodmethylat*, $C_9H_{11}NO_3 . CH_3J . H_2O$, farblose Nadeln oder Blättchen, Smp. 172 bis 173°, scheint mit dem aus Damascenin selbst erhaltenen CH_3J-Additionsprod. identisch zu sein, gibt beim Behandeln mit Na_2CO_3 einen *Körper* $C_9H_{10}O_3{=}N{-}CH_3$, farblose, blättrige Kristalle, ll. in A., Chlf., schwer l. in W., fast unl. in P. Ä., Smp. 118 bis 119°, welcher beim Erhitzen mit CH_3J die *Verb.* $C_9H_{10}O_3{-}N(CH_3) . CH_3J . H_2O$ liefert, weiße, zu kugeligen Gruppen vereinigte Kriställchen, sll. in W. und A., Smp. im lufttrockenen Zustande 175 bis 176°, nach dem Trocknen über H_2SO_4 164 bis 166°. *Nitrosoverb.*, $C_9H_{10}NO_3{-}NO$, farblose Nadeln, Smp. 150 bis 152°, erwies sich als identisch mit der aus dem Damascenin erhaltenen Nitrosoverb. Nachdem durch die Darst. dieser Verb. nachgewiesen war, daß in dem *Damascenin-S* eine COOH-Gruppe enthalten ist, und daß sich das N-Atom in demselben in sekundärer Bindung befindet, ergab die Einw. von HJ auf das salzsaure Damascenin bei 150 bis 160° noch, daß hierbei CO_2 und zweimal die Gruppe CH_3 abgespalten wird und daß sich das Damascenin und das Damascenin-S von dem o-Anisidin ableiten, daß also ein Benzolkern in beiden Verbb. enthalten ist. Das Damascenin-S kann als eine in der NH_2-Gruppe methylierte o-Anisidincarbonsäure angesehen werden. *Wl.*

F. Flächer. Über die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin[1]). — Das nach den Angaben von Nagai[2]) beim längeren Erhitzen von *Ephedrin* mit HCl auf 180° entstehende *Isoephedrin* ist mit dem Pseudoephedrin identisch. Das *Ephedrin* wird also beim Erhitzen mit HCl in *Pseudoephedrin* umgelagert. *Wl.*

P. Bergell und R. Pschorr. Erwiderung an Herrn Vahlen[3]). — Vff. halten ihre Angaben[4]) über die physiologische Wirkung des *Epiosins* gegenüber Vahlen[5]) aufrecht. *Wl.*

Ernst Schmidt. Über die Lupinenalkaloide[6]). — Vf. unterzog die in den Samen der gelben und schwarzen Lupine vorkommenden Alkaloide *Lupinin* und *Lupinidin* einer erneuten Untersuchung. *Lupinin*, lange, weiße, seideglänzende Nadeln aus P. Ä., Smp. 68 bis 69°. Seine

---

[1]) Arch. Pharm. **242**, 380—383. — [2]) Chemikerzeit. **14**, 441. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **40**, 572—574. — [4]) Ber. **35**, 2732; Zeitschr. physiol. Chem. **38**, 30 und 1903. — [5]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. **50**, 123—157. — [6]) Arch. Pharm. **242**, 409—415.

Analyse ergab Zahlen, welche sowohl auf die von Baumert und Berend für dasselbe aufgestellte Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2$ als auch auf die Formel von Willstätter und Fourneau, $C_{10}H_{19}NO$, stimmten. Die Analyse verschiedener Salze des *Lupinidins* ergab die Richtigkeit der für dasselbe von Baumert aufgestellten Formel $C_8H_{15}N$. *Lupinidinsulfat*, $C_8H_{15}N.H_2SO_4$, körnig kristallinisches Pulver, sll. in W. *Pt-Doppelsalz*, $(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$, rotgelbe, prismatische Kristalle, schwer l. in kaltem W., zers. sich oberhalb 240°. *Au-Doppelsalz*, $C_8H_{15}N.HAuCl_4$, gelbes, kristallinisches Pulver, Smp. 193 bis 194°, scheint bei dem Umkristallisieren aus HCl-haltigem W. seine Zus. zu ändern, welches Verhalten eine auffallende Übereinstimmung mit dem des Sparteïn-Goldchlorids zeigt. *Wt.*

Gustav Fr. Bergh. Über die Alkaloide der perennierenden Lupine[1]). — Vf. isolierte aus den Samen von *Lupinus polyphyllus* eine von ihm *Oxylupanin* genannte Base und außerdem noch das schon bekannte *d-Lupanin*. *Oxylupanin*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.2H_2O$, große, durchsichtige, völlig farblose, dem rhombischen System angehörende Kristalle, ll. in W., A., Methyl-A. und wasserhaltigem Aceton, l. in Chlf., Phenol und wasserfreiem Aceton, sehr schwer l. in kaltem Ä., ist stark rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} = +64{,}12°$, Smp. der lufttrockenen Verb. 76 bis 77° und nach völligem Austrocknen im Vakuum bei 50 bis 60° 172 bis 174°. *Normales HCl-Salz*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.HCl.2H_2O$, farblose Kristalle, Smp. 273°. *Saures HCl-Salz*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.2HCl.H_2O$, weiße Kristallmasse, Smp. 273°. *HJ-Salz*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.HJ.2H_2O$, gelbe, durchsichtige, dem monoklinen System angehörende Kristalle, Smp. 91 bis 93°. *HCNS-Salz*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.HCNS.H_2O$, farblose Kristalle, Smp. 125°. *Au-Doppelsalz*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.HAuCl_4$, gelbe, säulenförmige Prismen, schwer l. in W., Smp. 205 bis 206°. *Pt-Doppelsalz*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.H_2PtCl_6.H_2O$, feinkristallinische, bräunliche Krusten, Smp. 235 bis 236°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nimmt das Oxylupanin eine Acetylgruppe auf; daher ist in demselben das eine der beiden Sauerstoffatome in Form von Hydroxyl vorhanden. *Oxylupaninjodmethylat*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.CH_3J$, weiße, warzenartige oder auch durchsichtige Kristalle, ll. in W., schwer l. in A., unl. in Ä., Smp. 228,5 bis 230,5°. *Methyloxylupaninchloraurat*, $C_{15}H_{24}O_2N_2.CH_3.AuCl_4$, lange, gelbe, glänzende Nadeln, Smp. 211°. *Methyloxylupaninchloroplatinat*, $C_{15}H_{24}N_2O_2.CH_3.HPtCl_6$, kleine, orangerote Kristalle, Smp. 234 bis 235° unter Schwärzung und Gasentwickelung. Durch rauchende HJ wird das Oxylupanin zu *Lupanin* red. *HJ-Salz des d-Lupanins*, $C_{15}H_{24}N_2O.HJ.2H_2O$, feinkristallinisches, fast schneeweißes Pulver, Smp. 183 bis 184°, spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +44{,}7°$. *HCNS-Salz des d-Lupanins*, $C_{15}H_{24}N_2O.HCNS.H_2O$, wasserhelle, dem monoklinen System angehörende Kristalle, schwer l. in W., leichter in A., Smp. 183°. *Au-Doppelsalz des d-Lupanins*, $C_{15}H_{24}N_2O.HAuCl_4$, schöne, citronengelbe, glänzende Prismen, schwer l. in W. und A., Smp. 199°. *d-Lupaninmethyljodid*, $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$, schöne, gelb gefärbte Kristalle, Smp. 238,5 bis 240°. *d-Methyllupaninchloraurat*, $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3.AuCl_4$, lange, gelbe Nadeln, ll. in A., schwer l. in W.,

[1]) Arch. Pharm. 242, 416—440.

Smp. 205 bis 206°. *d-Methyllupaninchloroplatinat*, $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3.HPtCl_6$, rote Nadeln, ziemlich schwer l. in w. W., unl. in A., Smp. 222 bis 224°. Das d-Lupanin addiert hiernach nur 1 Mol. CH_3J, woraus folgt, daß wohl nur das eine seiner beiden N-Atome tertiär gebunden ist. Das von Gerhard früher aus den Mutterlaugen des d-Lupaninhydrojodids noch gewonnene *Lupanidin* erwies sich als ein Gemisch von Lupanin, Oxylupanin, Fett und Harz. *Wt.*

J. Schindelmeiser. Persisches Opium [1]). — Vf. hat verschiedene persische Opiumproben (Meschedopium, Ispahanopium und Tschakida) auf ihren Feuchtigkeits- und Morphingehalt untersucht. Er findet eine Bestätigung für die von Siedler gemachte Behauptung, daß das persische Opium ein gutes ist, sofern man als Wertmesser für Opium den Morphingehalt benutzt. *Tr.*

Rudolph Hauke. Studie zur Opiumuntersuchung [2]). — Vf. vergleicht die Methode von Flückiger und das Verfahren von Dieterich mit seinen verschiedenen Modifikationen. Bei Massenuntersuchungen von Opium, bei denen es sich nur um relative, nicht absolut richtige Werte handelt, eignet sich besonders die erste, leicht auszuführende Methode, während die zweite Methode genauer ist. Nach Vf. begeht man bei den üblichen Bestimmungen den Fehler, daß der Morphingehalt des Opiums ohne Berücksichtigung des H_2O- und Extraktgehalts berechnet wird. Um diesen Fehler zu vermeiden, schlägt Vf. Formeln für die beiden Verfahren vor, nach denen man unzweideutige Resultate erhalten muß, da in diesen Formeln allen maßgebenden Faktoren Rechnung getragen ist. *Tr.*

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. IV. Morphin [3]). — Vf. zeigte, daß eine Lsg. von As_2O_3 in starker NaOH beim Erwärmen mit *Morphin* bzw. *Morphinsalz* unter Zusatz von konz. H_2SO_4 eine prachtvolle, purpurrote Färbung annimmt, wodurch das *Morphin* sehr leicht von dem Atropin und Strychnin zu unterscheiden ist. Beim Erwärmen von Morphinsulfat mit 1 Tropfen konz. $SbCl_3$-Lsg. erhält man ebenfalls eine intensive Rotfärbung. Wird 1 Tropfen konz. $SnCl_2$-Lsg. mit einer Spur festen *Morphins* bzw. *Morphinsulfats* zusammengebracht, so erhält man beim Erwärmen der Masse mit konz. H_2SO_4 eine schöne, violette bis purpurviolette Färbung, welche Rk. Atropin auch nicht zeigt. Beim Erwärmen von einer Spur Morphin oder Morphinsalz mit 1 Tropfen konz. $BiCl_3$-Lsg. entsteht eine eidottergelbe Färbung. Eine ähnliche Rk. geben auch Atropin, Cocaïn und Strychnin mit $BiCl_3$. Während eine wäss. $Co(NO_3)_2$-Lsg. mit *Morphinsulfat* nicht reagiert, gibt sie mit Atropinsulfat beim Erwärmen eine grasgrüne Fl. Versetzt man aber Morphinsulfat mit $Co(NO_3)_2$ unter Zusatz von konz. H_2SO_4, so erhält man eine tiefrote bis braunrote Fl., deren Farbe allmählich in Gelbrot und endlich in Braungelb übergeht. Mit CeO_2 endlich und konz. H_2SO_4 liefert festes Morphin bzw. Morphinsulfat eine allmählich wieder verschwindende blauviolette Färbung. Strychnin gibt mit CeO_2 und konz. H_2SO_4 eine ganz ähnliche, Atropin nur eine dunkle, Brucin eine gelbe, Cocaïn aber gar keine Färbung. *Wt.*

---

[1]) Apoth.-Zeitg. **19**, 836. — [2]) Pharm. Post **37**, 49—52. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 1102—1105; vgl. JB. f. 1903, S. 1609.

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Morphin[1]). — Vf. hat in dem Formaldoxim, das er in Form seines Chlorhydrats oder Sulfats verwendet, ein hervorragendes Spezialreagens auf *Morphin* und seine Salze erkannt. Bringt man Morphin oder dessen Lsg. bzw. ein Salz davon zu einer Mischung von schwefelsaurem Formaldoxim und konz. H_2SO_4, so erhält man beim Erwärmen eine intensive blauviolette Fl. Geringe Mengen von H_2O heben die Färbung nicht auf, während durch größere Mengen von W. die Lsg. fast farblos wird. Mit diesem Reagens treten bei Cocaïn, Strychnin und Brucin keine Färbungen ein, während *Atropin* ein schwärzliches Braun liefert, das schon bei Zusatz von wenigen Tropfen W. farblos wird. Falls Formaldoxim nicht zur Verfügung steht, kann man ein Hydroxylaminsalz mit der berechneten Menge HCOH kondensieren. *Tr.*

C. Reichard. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen[2]). — Vf. teilt mit, daß eine mit Rhodankalium versetzte Lsg. von Urannitrat mit einer Lsg. von Cocaïnchlorhydrat eine gelbe Fällung liefert. Verreibt man eine Mischung von Urannitrat und rotem Blutlaugensalz und gibt zu diesem, mit einigen Tropfen W. in Lsg. gebrachten Gemisch ein wenig salzsaures Cocaïn, so tritt eine braunrote Färbung ein. Diese Uranrk. ist auch für *Morphin* anwendbar, ist aber in diesem Falle viel intensiver. Eine schön braunrote Färbung erhielt Vf., als er Morphinsalze mit einem angefeuchteten Gemisch von Kupfersulfat und rotem Blutlaugensalz zusammenbrachte. Diese Rk. ist für Morphin sehr empfindlich und eignet sich zur Unterscheidung von Morphin und Cocaïn. Als dritte empfindliche Morphinrk. eignet sich die Violettfärbung, welche eintritt, wenn man eine Cu-Lsg. mit Morphinsalz und konz. H_2SO_4 erwärmt. Will man Cocaïn neben Morphin nachweisen, so fügt man eine ammoniakalische Cu-Lsg. zu dem Gemisch, bei Anwesenheit von Cocaïn tritt Grünfärbung ein, auf weiteren Zusatz von konz. H_2SO_4 erhält man dann beim gelinden Erwärmen obige Morphinrk. *Tr.*

E. Wörner. Über Alkaloidreaktionen[3]). — Vf. weist darauf hin, daß die von C. Reichard für *Morphin* angegebene Rk. mit Formaldoxim und H_2SO_4 lediglich eine Formaldehydrk. ist, d. h. Marquis' Morphinnachweis, bei dem 1 Tropfen 40%iger HCOH-Lsg. mit 1,5 ccm konz. H_2SO_4 als Reagens dient. Dieses Reagens löst Morphin und Codeïn und ihre Salze mit rotvioletter Farbe, die langsam in Blauviolett, Blau, Blaugrün, Grün übergeht. Es liegt daher keine neue Rk. vor, da Formaldoxim leicht Formaldehyd abspaltet. Die Marquis-Rk. ist sehr empfindlich und vor allem charakteristisch, da nach einer Untersuchung von genanntem Forscher von 300 geprüften Substanzen nur einige wenige ähnliche Färbungen geben, diese Substanzen sich aber leicht auf andere Weise vom Morphin unterscheiden lassen. *Tr.*

E. Dowzard. Zur Bestimmung von Morphin im Opium und in der Opiumtinktur[4]). — Vf. verfährt folgendermaßen: 8 g des zu untersuchenden *Opiums* werden in einem 200 ccm-Kolben mit 100 ccm W. unter häufigem Umschütteln in einem Wasserbade von 80 bis 90° so lange erwärmt, bis die Masse zerfallen, nach dem Abkühlen 3 g ge-

---

[1]) Pharm. Zeitg. 49, 523—524. — [2]) Daselbst, S. 855. — [3]) Daselbst, S. 628. — [4]) Pharm. J. [4] 17, 909—910; Ref. Chem. Centr. 75, I, 482—483.

löschten Kalks hinzugegeben, die Masse 1 bis 2 Stdn. häufig durchgeschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 51,6 ccm = 4 g Opium in einem 200 ccm-Kolben mit 5 ccm 90%igem A., 30 ccm Ä. und 2 g NH_4Cl 1/2 Stde. geschüttelt. Nach 12stünd. Stehen wird das Morphin auf ein Filter gebracht, mit Morphinwasser nachgewaschen, der Filterinhalt in 20 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 gelöst und mit $^1/_{10}$ n-NaOH in Ggw. von Methylorange zurücktitriert. 1 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 entspricht 0,0283 g Morphin. Bei der Untersuchung von *Opiumtinktur* dampft man 100 ccm derselben im Wasserbade auf 30 ccm ein, versetzt nach dem Erkalten mit 3 g gelöschtem Kalk, bringt die Masse in einen 100 ccm-Meßkolben, füllt mit W. auf 102 ccm auf, läßt 1 Stde. unter häufigem Schütteln stehen, filtriert und verarbeitet 50 ccm des Filtrats, wie oben angegeben. *Wt.*

Philip Schidrowitz. Über die Bestimmung des Morphins in Opium [1]). — Die vom Vf. beschriebene Methode zur *Bestimmung des Morphins in Opium* gründet sich in gewisser Beziehung auf das in dem D. A. B. IV hierfür beschriebene Verfahren. *Wt.*

Remo Corradi. Verfälschung von Morphinchlorhydrat mit Chininchlorhydrat [2]). — Vf. fand, daß die Ggw. von *Chinin* anzunehmen ist, wenn ein in einer konz. Lsg. von *Morphinchlorhydrat* (1 : 20) mit KOH erzeugter Niederschlag sich nicht im Überschuß löst. Zum Nachweis des *Chinins* wird die mit W. verd. Lsg. des Niederschlages in HCl mit Na_2CO_3 neutralisiert, wobei nur bei etwaiger Ggw. von *Narcotin* ein Niederschlag entsteht, die Lsg. eingedampft, der Rückstand in HCl gelöst, mit W. verd. und mit Chlorwasser und NH_3 versetzt, wobei Grünfärbung die Ggw. von *Chinin* anzeigt. Zur quantitativen Bestimmung wird 1 g *Morphinchlorhydrat* mit 20 ccm w. W. durchgeschüttelt und nach dem Abkühlen mit etwas überschüssigem KOH und dann mit 50 ccm Ä. behandelt. Nach wiederholtem Durchschütteln wird die wäss. von der äth. Schicht getrennt und in dieser nach dem Verdunsten des Ä. und Trocknen bei 100° die Menge des *Chinins*, als HCl-Salz berechnet, bestimmt. Zum Nachweis von *Narcotin* löst man 1 Tl. des mit Na_2CO_3 erhaltenen Niederschlages in H_2SO_4 und fügt HNO_3 hinzu. Ist *Narcotin* zugegen, färbt sich die Lsg. erst braun, dann rot. Ein anderer Teil wird in HCl gelöst und mit W. verd., mit Chlorwasser und NH_3 versetzt, bei Ggw. von Narcotin färbt sich die Lsg. gelbrot. Direkt das *Chinin* im Morphinsalz nachzuweisen, gelingt mittels Chlorwasser und NH_3 nicht, da Morphin diese Rk. verhindert, wohl aber mit Bromwasser und NH_3, wobei eine Grünblaufärbung auftritt. *Wt.*

Ludwig Knorr. Zur Kenntnis des Morphins. V. Mitteilung: Über neue basische Spaltungsprodukte des Methylmorphimethins: Tetramethyläthylendiamin und Dimethylaminoäthyläther [3]). — Vf. suchte durch neue Spaltungen des Methylmorphimethins und Thebaïns die Frage zu entscheiden, ob die Hydramine als primäre oder sekundäre Spaltungsprodd. dieser Basen aufzufassen sind. Bei der Spaltung des Methylmorphimethins mit HCl-Gas wurden als basische Prodd. *Tetramethyläthylendiamin* und *Äthanoldimethylamin* erhalten, welche sekundär

---

[1]) Analyst 29, 144—148. — [2]) Giorn. Farm. Chim. 53, 103—105; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1180. — [3]) Ber. 37, 3494—3498; vgl. JB. f. 1903, S. 1615.

aus zunächst entstandenem Chloräthyldimethylamin entstanden waren. Bei der Spaltung mit Natriumäthylat gab das Methylmorphimethin *Methylmorphol* und *Dimethylaminoäthyläther*, welche auch aus dem Codeïnjodmethylat beim Erhitzen mit Natriumäthylatlsg. erhalten werden. *HCl-Salz des Tetramethyläthylendiamins*, $C_6H_{16}N_2 . 2HCl$, hygroskopische, bei ungefähr 300° sich zers. Kristalle. *Pt-Doppelsalz*, charakteristische, glänzende Kristallblättchen. *Au-Doppelsalz*, $C_6H_{16}N_2 . 2HAuCl_4$, schöne Nädelchen, Smp. 212° unter Zers. *Pikrat*, Nädelchen, fast unl. in W. *Au-Doppelsalz des Äthanoldimethylamins*, $C_4H_{11}NO . 2HAuCl_4$, Nadeln, ll. in sd. W., Smp. ungefähr 197°. *Dimethylaminoäthyläther*, $(CH_3)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_3$, Sdp.$_{750}$ 120 bis 121°. *Au-Doppelsalz*, $C_6H_{15}NO . HAuCl_4$, glänzende, flache, zu farnartigen Gebilden gruppierte Spieße, ziemlich ll. in sd. W., Smp. 85 bis 90°. *Pikrat*, schimmernde Blättchen, Smp. 119 bis 121°. *Jodmethylat*, $C_6H_{15}NO . JCH_3$, kurze, glänzende Prismen, Smp. 160 bis 165°. *Methylmorphol*, Smp. 65°. *Wt.*

Ludwig Knorr. Zur Kenntnis des Morphins. VI. Mitteilung: Dimethylaminoäthyläther als Spaltungsprodukt des Thebaïnjodmethylats und Codeïnonjodmethylats [1]). — Vf. erhielt bei der Spaltung des Thebaïnjodmethylats mit Natriummethylatlsg. *Thebaol* und *Tetramethyläthylendiamin*, bei der Spaltung desselben durch Erhitzen mit A. auf 160 bis 170°, *Thebaol* und *Dimethylaminoäthyläther*. Codeïnonjodmethyl gab beim Erhitzen mit A. auf 150 bis 160° als Spaltungsprodd. *Dimethylaminoäthyläther* und *3-Methoxy-4,6-dioxyphenanthren*. *Thebaol*, $C_{16}H_{14}O_3$, Smp. 93 bis 94°. *Au-Doppelsalz des Tetramethyläthylendiamins*, $C_6H_{16}N_2 . 2HAuCl_4$, zers. sich bei 212°. *Dimethylaminoäthyläther*, $C_6H_{15}NO$, Sdp. 120 bis 121°. *Au-Doppelsalz*, $C_6H_{15}NO . HAuCl_4$, Smp. 85 bis 90°. *3-Methoxy-4,6-acetyldioxyphenanthren*, $C_{19}H_{16}O_5$, Smp. 161°. *Wt.*

Marussia Bakunin und Vincenzo Petitti. Toxikologische Untersuchungen des Morphins [2]). — Vff. stellten durch Versuche mit Kaninchen fest, daß die Resultate der Bestimmungen der in den vergifteten Tieren vorhandenen *Morphin*mengen nach den Methoden von Dragendorff, Staß-Otto und Senkowski sehr verschieden ausfallen, und zwar in der hier angegebenen Reihenfolge in absteigender Linie. Dieses Verhältnis der Resultate änderte sich, wenn die Organe der vergifteten Tiere verschieden lange Zeit vergraben waren. Noch schlechtere Resultate wurden mit der Kippenbergerschen Methode erhalten. *Wt.*

G. Wesenberg. Über Heroinum hydrochloricum [3]). — Von A. Böhning ist im russischen Pharm. J. eine Arbeit über das genannte Präparat erschienen. Da genannter Autor scheinbar die über das gleiche Thema handelnde Arbeit [4]) des Vfs. nicht gekannt, so macht Vf. noch einige Bemerkungen zu der Böhningschen Arbeit, indem er hierbei besonders auf die Geschwindigkeit aufmerksam macht, mit der das *Heroin* durch HCl (0,2 Proz.), sowie Na_2CO_3 (1 Proz.) verseift wird. *Tr.*

F. Zernik. Euporphin [5]). — Vf. bespricht die Darst. und Eigenschaften des von der Firma J. D. Riedel, Berlin, in den Handel gebrachten *Euporphins*, welches das Brommethylat des *Apomorphins* dar-

---

[1]) Ber. **37**, 3499—3504. — [2]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 1—38. — [3]) Pharm. Zeitg. **49**, 41. — [4]) Daselbst **43**, 858. — [5]) Apoth.-Zeitg. **19**, 720.

stellt. Aus Aceton-Methylalkoholgemisch kristallisiert dasselbe in kleinen Schuppen oder sechsseitigen Plättchen mit 1 Mol. Aceton und entspricht der Formel $C_{18}H_{20}O_2NBr + C_3H_6O$. Vf. gibt eine Reihe von Rkk. an, die dieses Prod. mit Apomorphin gemein hat, desgleichen auch solche, durch welche es sich von letzterem unterscheiden läßt. Hierzu eignet sich besonders folgende Rk. Versetzt man eine Lsg. von 0,01 g Substanz in 2 ccm W. mit 2 ccm konz. NOONa-Lsg. und fügt unter Umschütteln 5 Tropfen Eisessig zu, so erhält man eine blutrote Färbung, dann einen dicken, orangegelben Niederschlag, der sich durch Zusatz von überschüssiger Säure mit orangegelber Farbe löst. Bei Apomorphin entsteht anfangs gleichfalls eine vorübergehende blutrote Färbung, dann bilden sich rostfarbige Flocken, die von Säureüberschuß mit brauner Farbe gelöst werden. Beim Gang der gerichtlichen Analyse läßt sich unverändertes Euporphin nicht wiedergewinnen. Vf. gibt zum Schluß noch Vorschriften für eine Untersuchung des Euporphins. *Tr.*

Charles E. Caspari. Die Bestimmung von Codeïn im Opium[1]. — Das wäss. Extrakt von 50 g *Opium* wird so lange mit Baryumacetat gefällt und das Filtrat eingedampft, bis das letzte Filtrat auf Zusatz von Baryumacetat keinen Niederschlag mehr gibt. Dasselbe wird stark eingedampft, mit 10%iger NaOH in geringem Überschuß versetzt, vom ausgeschiedenen Thebaïn, Papaverin und Narcotin abfiltriert, das Filtrat mit verd. HCl angesäuert, mit 2%iger NH_3-Lsg. im Überschuß versetzt, vom gefällten Morphin abfiltriert, das Filtrat wieder mit HCl angesäuert, mit 2%iger NH_3-Lsg. alkalisch gemacht und einige Male mit Bzl. extrahiert. Der Rückstand der Bzl.-Lsg. ist das in den 50 g Opium enthaltene *Codeïn*, welches entweder gewogen oder titriert werden kann. *Wt.*

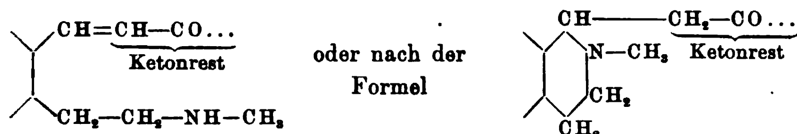
R. Pschorr und C. Massaciu. Über die Konstitution des Thebenins[2]. — Ebenso wie es Pschorr, Jaeckel und Fecht[3]) gelang, den Dimethyläther des Apomorphins zu einer Dimethoxyphenanthrencarbonsäure abzubauen, stellten Vff. aus dem *Thebenin*, einem Derivat des Thebaïns, eine Trimethoxyphenanthrencarbonsäure dar, woraus folgt, daß in dem Thebenin auch die Existenz eines bisher angenommenen Brückensauerstoffs als ausgeschlossen gelten muß. *Methebenin*, Darst. nach den Angaben von Freund[4]). *HCl-Salz*, konzentrisch gelagerte Stäbchen, Smp. 250° (korr.). *H_2SO_4-Salz*, kleine Nadeln, Smp. 238,5° (korr.). *Diacetylmethebenin*, $C_{23}H_{25}NO_5$, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf eine Lsg. von salzsaurem Methebenin in NaOH in der Kälte dargestellt, längliche Blättchen aus absolutem A., Smp. 179° (korr.). *Dibenzoylmethebenin*, $C_{33}H_{29}NO_5$, konzentrisch gruppierte Nädelchen aus A., Smp. 159° (korr.). *Dimethebeninmethinjodmethylat*, $C_{16}H_{10}(OCH_3)_3N(CH_3)_3J$, aus Metheheninmethinjodmethylat mit Dimethylsulfat in alkalischer Lsg. und Behandeln des gebildeten Methylsulfatmethylats mit 20%iger KJ-Lsg., zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A., Smp. 247° (korr.). *Dimetheheninmethinmethylsulfatmethylat*, $C_{23}H_{31}NSO_7$, farblose Nadeln, Smp. 277° (korr.). *Trimethoxyvinylphenanthren*, $C_{16}H_9(OCH_3)_3$, durch Kochen des Dimethebenin-

[1]) Pharm. Rev. 22, 348—352; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1346—1347. — [2]) Ber. 37, 2780—2792. — [3]) Ber. 35, 4379. — [4]) Ber. 30, 1357; 32, 168; JB. f. 1897, S. 2373 f.; f. 1899, S. 2162.

methinjodmethylats oder -sulfatmethylats mit 33%iger KOH, schön ausgebildete, schmale, schwach gelb gefärbte Tafeln aus A., Smp. 122,5° (korr.), wird beim Kochen mit Eisessig in Methebenol umgewandelt und scheint beim Behandeln mit Brom in Chlf.- oder Ä.-Lsg. in ein monobromiertes Methebenol (Nadeln, Smp. 148 bis 149°) überzugehen. *Pikrat*, $C_{25}H_{21}N_3O_{10}$, rötliche, viereckige Täfelchen, Smp. 110°. *Trimethoxyphenanthrencarbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_5$, durch Oxydation des Trimethoxyvinylphenanthrens in Acetonlsg. mit 3%iger $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte, kleine, gelbliche Nädelchen, ll. in A., Ä., Chlf., schwer l. in Eisessig, Smp. 219 bis 221° (korr.). *Wt.*

C. Liebermann und F. Kropf. Über Kondensationen des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen[1]. — Vff. fanden, daß das *Cotarnin* und *Hydrastinin* mit den Ketonen, wie Aceton, Methylpropylketon und Acetophenon, unter Austritt von W. Kondensationsprodd. liefern. Die so entstehenden Verbb. kristallisieren meist sehr schön. *Anhydrocotarninaceton*, $C_{15}H_{19}NO_4$, aus Cotarnin und Aceton unter Zusatz einiger ccm gesättigter Sodalsg., schöne, farblose bis schwach honigfarbene Prismen, sll. in Aceton, A., Ä. und Bzl., Smp. 83°. *HCl-Salz*, lange, seideglänzende Nadeln, Smp. 171° unter Zers. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{15}H_{19}NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, eigelber Niederschlag. *Anhydromethylcotarninacetonjodmethylat*, $C_{15}H_{18}N(CH_3)O_4 . CH_3J$, aus der Anhydrobase mit CH_3J, farblose Täfelchen, Smp. 144°. *Pt-Doppelsalz des Anhydromethylcotarninacetonchlormethylats*, $(C_{17}H_{24}NO_4Cl)_2 . PtCl_4$, gelbe Säulen, l. in sd. W. *Anhydrohydrastininaceton*, $C_{14}H_{17}NO_3$, Smp. 72°. *HCl-Salz*, weißer, kristallinischer Niederschlag. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{14}H_{17}NO_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, eigelbe Flocken, Smp. 196 bis 198°. *Anhydrocotarninmethylpropylketon*, $C_{17}H_{23}NO_4$, sll. in A., Smp. 86 bis 92°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{17}H_{23}NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe Flocken. *Anhydrocotarninacetophenon*, $C_{20}H_{21}NO_4$, farblose Prismen, ll. in Bzl., Smp. 126°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{20}H_{21}NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, ledergelbe, schwere Flocken. *Anhydrohydrastininacetophenon*, $C_{19}H_{19}NO_3$, schöne Prismen, Smp. 74°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{19}H_{19}NO_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe Flocken. Auch mit Malonester läßt sich das Cotarnin kondensieren. *Wt.*

C. Liebermann und A. Glawe. Über die Kondensation des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen. (Fortsetzung[2]). — Nach dem Befund der Vff. kondensieren sich *Cotarnin* und *Hydrastinin* nicht nur mit Methylketonen und den meisten Verbb., welche zwischen Carbonylen Methylenkohlenstoffe enthalten, sondern auch z. B. mit Cumarin, Resorcin, Hydrochinon u. a. Dagegen gelang es nicht, die beiden Basen behufs Umwandlung in Narcotin und Hydrastin mit Mekonin zu vereinigen. Die hier entstehenden Verbb. sind entweder nach der Formel:



konstituiert, und wahrscheinlich reagieren Cotarnin und Hydrastinin, je nach der Verb., mit der sie sich unter Austritt von W. kondensieren,

[1]) Ber. 37, 211—216. — [2]) Daselbst, S. 2738—2744.

bald nach der einen, bald nach der anderen dieser beiden tautomeren Formeln. *Anhydrocotarninphenylessigester*, $C_{22}H_{25}NO_5$, aus Cotarnin mit Phenylessigester in alkoh. Lsg. unter Zusatz einiger ccm gesättigter Sodalsg., farblose Prismen, Smp. 91 bis 92°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{22}H_{25}NO_5 . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe, amorphe Flocken. *Nitrat*, $C_{22}H_{25}NO_5 . HNO_3$, feine, schwer l. Nadeln. *Anhydrohydrastininphenylessigester*, $C_{21}H_{23}NO_4$, Smp. 85 bis 86°. *Nitrat*, nicht schwer l. *Anhydrocotarninmalonester*, $C_{19}H_{25}NO_7$, aus Cotarnin und Malonester in Ggw. von Piperidin, weißes Kristallpulver, Smp. 73°. *Anhydromethylcotarninmalonesterjodmethylat*, $C_{21}H_{30}NJO_7$, durch Einw. von CH_3J auf die Anhydrobase, weiße Nadeln aus sd. W., Smp. 201°. *Anhydrohydrastininmalonester*, $C_{18}H_{23}NO_6$, weißes, am Licht sich schwach gelblich färbendes Kristallpulver, Smp. 55 bis 57°. *Anhydrocotarnincumaron*, $(C_{12}H_{14}NO_3)(C_8H_5O)$, gelbliche, amorphe Verb., Smp. 66 bis 71°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{20}H_{19}NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, eigelbe Flocken. *Anhydrohydrastinincumaron*, $(C_{11}H_{12}NO_2)(C_8H_5O)$, gelbliche, amorphe Verb., Smp. 68 bis 70°. *Anhydrocotarninresorcin*, $(C_{12}H_{14}NO_3)[C_6H_3(OH)_2]$, wl. in W., ziemlich ll. in A., sehr schwer l. in Ä., Chlf. und Bzl., Smp. 220° unter Zers. *HCl-Salz*, Smp. 242°. Ebenso wie Resorcin reagieren noch andere Phenole, wie Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol usw., mit Cotarnin, und Hydrastinin gibt mit einigen Phenolen analoge Verbb. Wt.

F. Kropf. Über Kondensationen des Cotarnins [1]). — Vf. suchte durch Acylieren und Methylieren der Kondensationsprodd. des *Cotarnins* mit Ketonen und Verbb. mit Methylenkohlenstoffen den Nachweis zu führen, ob in denselben am Stickstoff ein freies Wasserstoff-At. sei. Seine Versuche ergaben, daß das Cotarnin bei diesen Kondensationen nach beiden von Liebermann und Glawe [2]) aufgestellten tautomeren Formeln reagieren kann. *Anhydrocotarninacetylaceton*, $C_{17}H_{21}NO_5$, aus Cotarnin und Acetylaceton unter Zusatz einiger ccm gesättigter Sodalsg., weiße Säulchen aus A. und W., Smp. 98 bis 99°. *HCl-Salz*, glänzende, weiße, sehr hygroskopische Nadeln. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{17}H_{21}NO_5 . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe Nadeln. *Anhydrocotarninacetonylaceton*, $C_{18}H_{23}NO_5$, weißes Kristallpulver, ll. in A. und Ä., unl. in W., Smp. 147 bis 149°. *HCl-Salz*, zerfließliche Nadeln. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{18}H_{23}NO_5 . HCl)_2 . PtCl_4$, hellgelbe Flocken. *Anhydrocotarninacetessigäther*, $C_{18}H_{23}NO_6$, Nadeln, ll. in A. und Ä., unl. in W., Smp. 59 bis 60°. *HCl-Salz*, hygroskopische, weiße Nadeln. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{18}H_{23}NO_6 . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe Flocken. *Anhydrocotarninbenzoylessigäther*, $C_{23}H_{24}NO_6$, weiße Nadeln, Smp. 100 bis 102°. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{23}H_{24}NO_6 . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe Flocken, Smp. 116 bis 117°. *Anhydrocotarnincyanessigäther*, $C_{17}H_{20}N_2O_5$, gelblichweiße Nadeln aus A. und W., Smp. 95 bis 96° unter Zers. *Anhydrocotarninäthylacetessigäther*, $C_{20}H_{27}NO_6$, Öl. *HCl-Salz*, schöne, weiße Flocken. *Pt-Doppelsalz*, $(C_{20}H_{27}NO_6 . HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe Flocken. *Anhydrocotarninbenzylacetessigäther*, $C_{25}H_{29}NO_6$, Öl. *Anhydromethylcotarninacetophenonjodmethylat*, $C_{22}H_{26}NJO_4$, aus Anhydrocotarninacetophenon mit CH_3J unter Abkühlen, weißgelbliche Nadeln, Smp. 225 bis 226°. *HJ-Salz des Anhydromethylcotarninacetophenons*, $C_{21}H_{23}NO_4 . HJ$, aus Anhydrocotarninacetophenon mit CH_3J in der Wärme, lange, weiße Nadeln.

[1]) Ber. 37, 2744—2750. — [2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

ziemlich ll. in A. und W., Smp. 171°. *Anhydromethylcotarninacetophenon*, $C_{21}H_{23}NO_4$, aus dem HJ-Salz mit Soda, Blättchen, Smp. 78°. *Acetylanhydrocotarninacetophenon*, $C_{19}H_{17}O_4[N(CH_3)(COCH_3)]$, aus Anhydrocotarninacetophenon mit Essigsäureanhydrid, gelbliche Nadeln, Smp. 139 bis 140°. *Benzoylanhydrocotarninaceton*, $C_{14}H_{15}O_4[N(CH_3)(COC_6H_5)]$, aus Anhydrocotarninaceton mit Benzoylchlorid und Natronlauge, gelblichweiße Nadeln, Smp. 124°, entsteht auch aus Benzoylcotarnin mit Aceton in Ggw. von alkoh. Kalilauge. *Benzoylanhydrocotarninacetophenon*, $C_{19}H_{17}NO_4[N(CH_3)(COC_6H_5)]$, durch Benzoylierung des Anhydrocotarninacetophenons, ll. in A., unl. in W. und verd. Säuren, Smp. 107 bis 108°. *Wt.*

Carl Renz und Martin Hoffmann. Kondensationsreaktionen des Thallins und Cotarnins [1]). — Vff. untersuchten, da Chinolin mit Aldehyden und Säureanhydriden nicht reagiert, die Einw. dieser auf hydrierte und Methoxychinolinderivate. Sie erhielten dabei durch Kondensation von *Thallin*, dem H_2SO_4-Salz des Tetrahydromethoxychinolins, mit Phtalsäureanhydrid nach der Gleichung: $C_{10}H_{13}NO + C_6H_4(CO)_2O = C_{18}H_{15}NO_3 + H_2O$, eine gut kristallisierende Verb. Bei der Kondensation von *Cotarnin* mit Vanillin und Protokatechualdehyd wurden die entstehenden Basen nur in Gestalt ihrer HCl-Salze erhalten. *Verb.* $C_{18}H_{15}NO_3$, durch Erhitzen von Thallin und Phtalsäureanhydrid über 370°, weiße, glänzende Kristalle aus Eisessig, unl. in verd. Säuren und Alkalien, A., Ä., Chlf., etwas l. in konz. HCl und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 und sd. Eisessig, Smp. 239°, gibt mit konz. HNO_3 kein Nitrierungs-, sondern ein Oxydationsprod., derbe, gelbe Kristalle, ziemlich ll. in A., verd. Säuren und Alkalien, unl. in Ä. und Bzl., Smp. 190°. *HCl-Salz*, $C_{20}H_{17}NO_4 . HCl . H_2O$, aus Cotarnin und Vanillin, lange, goldglänzende Nadeln, ziemlich ll. in W., Smp. 198°. *HCl-Salz*, $C_{19}H_{19}NO_6 . HCl . H_2O$, aus Cotarnin und Potokatechualdehyd, feine, goldglänzende Nadeln, Smp. 159 bis 160°. Beide HCl-Salze geben mit NH_3 eine tiefrote Färbung, welche nach kurzer Zeit wieder verschwindet. *Wt.*

Martin Freund. Versuche zur Herstellung von Alkaloiden der Isochinolinreihe [2]). — Vf. stellte aus dem *Cotarnin* vermittelst der Grignardschen Rk. die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Phenyl-, *β*-Naphtyl- und Benzylverbb. dar. Es ergab sich, daß sich die gleichen Verbb. auch bei Anwendung des HCl-Salzes und des Cotarnincyanids an Stelle der freien Base gewinnen lassen. Bei der Einw. gewisser Polyhalogenkohlenwasserstoffe, wie z. B. von Äthylenbromid, Methylenchlorid, Benzalchlorid, Acetylentetrachlorid, in äth. Lsg. auf Mg entstanden Rk.-Prodd., welche mit Cotarnin stets die gleiche Verb., das *Dihydrocotarnin*, lieferten. Auch gewisse Monohalogenwasserstoffe, wie z. B. Allyljodid, führten zu diesem Dihydrocotarnin. Analoge Verbb. wie aus dem Cotarnin erhält man auch aus dem *Hydrastinin*. Durch Kondensation von Benzylcyanid mit dem Cotarnin wurde das *Anhydrocotarninbenzylcyanid* erhalten, welches mit CH_3J das *Anhydrocotarninbenzylcyanidmethinmethyljodid* liefert. Schließlich fand Vf. noch, daß das *Berberinal* ebenfalls glatt mit Grignardschen Lsgg. reagiert, wobei *α*-Derivate eines Dihydroberberins entstehen. *Benzylverb. des Cotarnins*,

---

[1]) Ber. **37**, 1962—1964. — [2]) Daselbst, S. 3334—3337; vgl. JB. f. 1903, S. 1617 f.

$C_{27}H_{25}NO_4$, gelbe Rhomboëder, Smp. 161 bis 162°. *Anhydrocotarninbenzylcyanid*, (CH_2O_2=, CH_3O–) C_6H[–CH=C(CN)C_6H_5, –CH_2–CH_2–NH –CH_3], Smp. 134°. *HCl-Salz*, schöne, weiße Kristallsäulen, Smp. 154 bis 155°. *Anhydrocotarninbenzylcyanidmethinmethyljodid*, (CH_2O_2=, CH_3O–)C_6H[–CH=C(CN)C_6H_5,–CH_2–CH_2–N(CH_3)J], weiße Tafeln aus A., unl. in W., Smp. 225 bis 227°. *Wt.*

H. Decker und Oskar Klauser. Über Papaveriniumbasen [1]). — Vff. erhielten sowohl aus dem Papaverinbenzylchlorid als auch aus dem Papaverinjodmethylat in der Kälte gut kristallisierende, ätherlösliche Basen, welche Benzyl- bzw. Methylpapaveriniumsalze zurückbilden und 1 Mol. W. weniger enthalten als die entsprechenden Carbinolbasen. Vff. bezeichneten dieselben als *N-Alkylisopapaverine* in der Annahme, daß sich zuerst normal Carbinol bildet und dann die Hydroxylgruppe sich mit dem H-Atom der benachbarten Methylengruppe abspaltet. Die so entstehenden tertiären, ungesättigten Basen kann man sich dann von einer hypothetischen, dem Papaverin isomeren ungesättigten, sekundären, *Isopapaverin* genannten Base abgeleitet denken. Diese Alkylisopapaverinbasen lösen sich in W. zu den stark alkalischen, farblosen Alkylpapaverinhydroxyden. Beim Einengen der Lsg. scheiden sich wieder die Isopapaverinbasen aus. *N-Methylisopapaverin*, $C_{21}H_{23}NO_4$, aus dem Papaverinjodmethylat mit NaOH, gelbe, durchsichtige, sehr hygroskopische, nach Messungen von Jerschoff dem monoklinen System angehörende Kristalle, Smp. 129 bis 131°. *Pikrat*, $C_{27}H_{26}N_4O_{11}$, kurze Wärzchen aus A., Smp. 129 bis 130°. *N-Äthylisopapaverin*, mikroskopische Prismen, Smp. 101°. *Pikrat*, $C_{28}H_{28}N_4O_{11}$, dicke Nädelchen aus A., Smp. 154 bis 155°. *N-Benzylisopapaverin*, $C_{27}H_{27}NO_4$, aus dem Papaverinchlorbenzylat mit NaOH, goldgelbe Schüppchen aus sd. A., Smp. 139 bis 140°. *Pikrat*, $C_{33}H_{30}N_4O_{11}$, gelbe Nädelchen aus A., Smp. 192°. Bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff geht das N-Benzylisopapaverin in Methylvanillin und *6,7-Dimethoxy-N-benzyl-1-isochinolon*, $C_{18}H_{17}NO_3$, über, sehr feine, seideglänzende Nadeln aus A., ll. in Bzl., etwas l. in sd. W., Smp. 167°. *Pikrat*, $C_{24}H_{20}N_4O_4$, orangerote Nadeln, Smp. 133°. *6,7-Dioxy-N-benzyl-1-isochinolon*, $C_{16}H_{13}NO_3$, dargestellt aus der Dimethoxyverb. durch Abspaltung der Methoxylgruppen, silberglänzende Schuppen aus Xylol, sll. in A., sehr schwer l. in Bzl., ziemlich ll. in W., Smp. 225°. *Wt.*

H. Decker. Über Papaveriniumbasen [2]). — Vf. stellte eine Anzahl quartärer Salze des Papaverins dar und studierte die Einw. von Alkalien auf dieselben. *n-Brombutylat des Papaverins*, $C_{24}H_{30}NBrO_4 . 2H_2O$, feines Kristallmehl aus A., Smp. 217° unter Zers., wird durch Alkalien in gelbes *Butylisopapaverin* übergeführt, das mit HCl *Papaveriniumchlorobutylat*, $C_{24}H_{30}NClO_4 . 2H_2O$, gibt, feine, farblose Nadeln, Smp. 131 bis 132°. *Pikrat*, Smp. 151 bis 152°. *Hg-Doppelsalz*, Nadeln, Smp. ungefähr 200° unter Zers. *Pt-Doppelsalz*, Smp. 204°. *Jodisobutylat des Papaverins*, $C_{24}H_{30}NO_4J$, glänzende, gelbe Prismen, Smp. 171 bis 172°. *p-Nitrochlorobenzylat des Papaverins*, $C_{27}H_{27}N_2ClO_6$, gelbes, mikrokristallinisches Pulver, schwer l. in W., Smp. 132° unter Gasentwickelung. *Hg-Doppelsalz*, $C_{27}H_{27}N_2O_6Cl_3Hg$, gelbes, mikro-

---

[1]) Ber. 37, 520—531. — [2]) Daselbst, S. 3809—3815.

kristallinisches Pulver, Smp. 188°. *Pikrat*, Smp. 183 bis 184°. *Jodisopropylat des Papaverins*, Smp. 93 bis 94°. *HCl-Salz des Monobrompapaverins*, $C_{20}H_{20}NBrO_4.HCl$, lange, filzige, seidenartige Nadeln aus A., Smp. 197° (unkorr.). *Pikrat*, Nadeln, Smp. 125° unter Zers. *Jodmethylat des Brompapaverins*, honiggelbe, bei ungefähr 225° sich zers. Würfel. *N-Methylbromisopapaverin*, $C_{21}H_{22}NBrO_4$, aus dem Brompapaverindimethylsulfat mit NaOH, gelbe Kristalle aus absolutem A., Smp. 122°. *Brompapaverinchlorobenzylat*, bernsteingelbe Masse. *N-Benzylbromisopapaverin* aus dem Chlorbenzylat mit NaOH, gelbe Nadeln aus A., Smp. 113°, gibt bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff *6-Bromveratrumsäure*, Smp. 186°, und *N-Benzyldimethoxyisochinolon*, Smp. 166°. *Wt.*

R. Pschorr. Überführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase [1]). — Um das *Papaverin* in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase überzuführen, ging Vf. zuerst vom *Nitropapaverin* aus. In diesem wurde die Orthostellung der NO_2-Gruppe sowohl durch seine Oxydation zur *s-Nitroveratrumsäure* als auch durch seine Spaltung in *Dimethoxy-N-methylisochinolon* und *6-Nitro-3,4-dimethoxy-1-methylbenzol* nachgewiesen. In dem durch Red. der Nitroverb. entstehenden *Aminopapaverin* über die Diazoverb. die gewünschte Kohlenstoffkondensation herbeizuführen, gelang aber nicht. Deshalb wurde der Ringschluß zum Phenanthrenderivat bei dem *Nitropapaveraldin* versucht. Dasselbe gibt bei der Reduktion in saurer Lsg. eine Verb. $C_{20}H_{18}N_2O_5$, bei der Reduktion mit $(NH_4)_2S$ Aminopapaveraldin, aus welchem aber ebenfalls mittels der Diazoverb. kein Phenanthrenderivat erhalten werden konnte. Schließlich gelang die Bildung desselben aus dem Nitropapaverinchlormethylat, welches bei der Reduktion mit Sn und HCl N-Methyltetrahydroaminopapaverin gab, aus welchem durch Behandeln nach dem Diazotieren mit Kupferpulver eine nicht kristallisierende Base entstand, deren Jodmethylat sich als das *Phenanthren-N-methyltetrahydropapaverin* erwies. *Nitropapaverin*, $C_{20}H_{20}N_2O_6$, ist schon von Hesse [2]) beschrieben worden, farblose, lange Nadeln aus Essigester, Smp. 186 bis 187°. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{23}N_2O_6J$, durch 4 stündiges Erhitzen der Nitroverb. in Chlf.-Lsg. mit CH_3J im geschlossenen Rohre auf 100°, gelbgefärbte, derbe, bei 225° (korr.) schm. und bei ungefähr 235° sich zers. Prismen. *Brommethylat*, $C_{21}H_{23}N_2O_6Br$, hellgelbe, glänzende Prismen, Smp. 227° (korr.) unter Zers. *Methylsulfatmethylat*, $C_{22}H_{26}N_2SO_{10}$, mit Dimethylsulfat, hellgelbe Prismen, Smp. 238° (korr.) unter Zers., geht beim Behandeln mit KCl-Lsg. in das *Chlormethylat*, $C_{21}H_{23}N_2ClO_6$, über, hellgelbe, glänzende Prismen, Smp. 212° (korr.). *6-Nitroveratrumsäure*, Smp. 188 bis 191° (korr.). *1-Methyl-3,4-dimethoxy-6-nitrobenzol (6-Nitrohomoveratrol)*, $C_9H_{11}NO_4$, helle Nadeln, Smp. 118° (korr.). *Dimethoxyisochinolon*, $C_{12}H_{13}NO_3$, farblose, derbe Prismen, Smp. 107°. *HCl-Salz*, farblose, seideglänzende Nadeln, Smp. 186 bis 187° (korr.). *Aminopapaverin*, $C_{20}H_{22}N_2O_4.C_2H_6O$, feine, verfilzte, 1 Mol. Kristall-A. enthaltende, bei 116° schm. Nadeln. Smp. der alkoholfreien Verb. 143° (korr.). *Acetaminopapaverin*, $C_{22}H_{24}N_2O_5.C_6H_6$, enthält 1 Mol. Kristall-Bzl., Smp. 125°, Smp. der benzolfreien Verb. 162°

[1]) Ber. 37, 1926—1942. — [2]) Ann. Chem., Suppl. VIII, 292.

(korr.). *Diazopapaverin*, $C_{20}H_{19}N_3O_4$, tafelförmige, farblose Kristalle aus A., Smp. 281° (korr.). *Jodmethylat*, $C_{21}H_{22}N_3O_4J . H_2O$, citronengelbe, feine Nadeln, Smp. 198° (korr.) unter Zers., geht bei der Einw. von Alkali in die *Verb.* $C_{21}H_{23}N_3O_5$ über, orangegelbe Blättchen aus W. Smp. 170° (korr.). *Methylsulfatmethylat*, $C_{22}H_{26}N_3SO_8$, aus der Diazoverb. mit Dimethylsulfat, hellgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus A., Smp. 168 bis 169° (korr.). *Nitropapaveraldin*, $C_{20}H_{18}N_2O_7$, gelbliche, haarfeine Fäden aus A., glänzende, gelbliche Prismen aus Eisessig, Smp. 199 bis 200° (korr.). *Anthranilopapaverin*, $C_{20}H_{18}N_2O_5$, aus der Nitroverb. durch Red. mit $SnCl_2$ und HCl, gelbe, feine Nadeln aus A., Prismen aus Bzl., ll. in Chlf., ziemlich l. in Bzl., schwer l. in A., unl. in W. und Ä., Smp. 244 bis 245° (korr.), gibt mit H_2SO_4 eine *Sulfosäure*, $C_{20}H_{18}N_2SO_8$, Nadeln aus Methyl-A., Smp. 233°. *Aminopapaveraldin*, $C_{20}H_{20}N_2O_5$, aus der Nitroverb. durch Reduktion mit $(NH_4)_2S$, feine, gelbe Nadeln aus A., Smp. 171 bis 172° (korr.). *H_2SO_4-Salz der Diazoverb.*, $C_{20}H_{19}N_3SO_9$, mikroskopische Nadeln, Smp. 225° (korr.). *N-Methyltetrahydroaminopapaverin*, $C_{21}H_{28}N_2O_4$, aus dem Nitropapaverinchlormethylat mit Sn und HCl, dünne, zu Sternchen vereinigte, glänzende Nadeln aus Essigester oder Methyl-A., sll. in Chlf., sehr schwer l. in Ä., kaum l. in W., Smp. 145° (korr.). *Aminopapaverinchlormethylat*, $C_{21}N_{25}N_2ClO_4$, aus dem Nitropapaverinchlormethylat bei Anwendung von weniger HCl, schwach gelbliche Nadeln aus W., Smp. 147° (korr.). *HCl-Salz*, $C_{21}H_{26}N_2Cl_2O_4$, farblose Tafeln, Smp. 200° (korr.). *Jodmethylat des Phenanthreno-N-methyltetrahydropapaverins*, durch Behandeln des Diazotierungsprod. des N-Methyltetrahydroaminopapaverins mit Kupferpulver und der so gewonnenen Base mit CH_3J, schwach gelbgefärbte Prismen aus A., Smp. 215° (korr.).] *Wt.*

Martin Freund und Heinrich Beck. Beitrag zur Kenntnis des Papaverins [1]). — Vff. suchten vergeblich durch Reduktion, Methylierung und darauffolgende Spaltung vom Papaveraldin zu einem dem Hydrohydrastinin bzw. Hydrocotarnin analogen Prod. zu gelangen. Es wurde statt dessen unter Eliminierung des Ketosauerstoffs eine sekundäre Base von der Formel $C_{20}H_{25}NO_4$ erhalten, welche *Isotetrahydropapaverin* genannt wurde, da sie sich als durchaus verschieden von dem Tetrahydropapaverin erwies. *Isotetrahydropapaverin*, zähflüssige Masse. *HCl-Salz* kristallisiert nicht. *HJ-Salz*, $C_{20}H_{25}NO_4 . HJ$, kleine, weiße Säulen, sehr schwer l. in W., Smp. 255°. *Nitrosoverb.*, $C_{20}H_{24}N_2O_5$. Smp. 138°. *HJ-Salz des methylierten Isotetrahydropapaverins*, hell gelbbraunes, kristallinisches Pulver. *Wt.*

Et. Barral. [Einige Farbreaktionen des Pilocarpins [2]). — Vf. fand, daß eine verd. Lsg. von *Pilocarpin* sich beim Erhitzen mit Natriumpersulfatlsg. gelb färbt unter Entwickelung giftiger, schwach ammoniakalisch riechender Dämpfe. Beim Erhitzen der Pilocarpin-Lsg. mit formaldehydhaltiger H_2SO_4 tritt eine anfangs gelbe Färbung ein, welche dann in Gelbbraun, Blutrot und endlich in Braunrot übergeht. Mit dem Mandelinschen Reagens erhält man eine von Goldgelb in Hellgrün und schließlich in Hellblau übergehende Färbung. Kaliumpermanganat in

---

[1]) Ber. 37, 3321—3324. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 19, 188—189.

einer Lsg. von konz. H_2SO_4 entfärbt sich beim Erhitzen mit einer Pilocarpinlsg. zuerst und färbt sich dann tief gelb unter Entw. weißer, nach verbranntem Zucker riechender Dämpfe. *Wt.*

Hooper Albert Dickinson Jowett. Das Schmelzen von Isopilocarpin mit Ätzkali. (Eine Berichtigung[1]). — Vf. teilte berichtigend mit, daß beim Schmelzen von *Isopilocarpin* mit KOH nicht *Isobuttersäure*, wie er früher[2]) angegeben hatte, sondern *n-Buttersäure* entsteht. *Wt.*

E. M. Holmes und A. J. Cownley. Über Guadeloupejaborandiblätter[3]). — Vff. isolierten aus den *Guadeloupejaborandiblättern* 0,6 Proz. Alkaloid, aus welchem ungefähr 50 Proz. kristallisiertes Nitrat vom Smp. 155° gewonnen wurden. Dasselbe enthält danach wahrscheinlich größere Mengen *Isopilocarpinnitrat* oder andere Alkaloidnitrate. *Wt.*

R. Kayser. Ist im Pfeffer ein flüchtiges Alkaloid enthalten?[4]) — Vf. vermochte das von Johnstone[5]) im Pfeffer beobachtete und mit *Piperidin* identifizierte Alkaloid in dem Pfeffer nicht nachzuweisen. *Wt.*

R. Firbas. Eine Identitätsreaktion für Extractum Quebracho fluidum[6]). — Um die *Quebrachoalkaloide* zu identifizieren, dampft man das Extrakt mit Kreide zur Trockne, zieht mit Chlf. aus, nimmt den Verdunstungsrückstand mit verd. H_2SO_4 auf und versetzt mit $KClO_3$, wodurch beim gelinden Erwärmen eine fuchsinrote Färbung auftritt, die bei weiterem Erhitzen in Gelb übergeht. Man kann auch das alkalisch gemachte Extrakt direkt mit Chlf. ausschütteln. Den Quebrachoalkaloiden ähnlich verhält sich das Apomorphin, das einerseits in pharmazeutisch verwendeten Extrakten nicht vorkommt, andererseits aber mit verd. $FeCl_3$-Lsg. leicht zu erkennen ist. *Tr.*

L. Maquenne und L. Philippe. Untersuchungen über das Ricinin[7]). — Das von den Vff. aus den Ricinusölkuchen des Handels durch Extraktion mit sd. W. isolierte *Ricinin* ist nach der Formel $C_8H_8N_2O_2$ konstituiert. Bei der Verseifung mit KOH spaltet es sich in *Ricininsäure*, $C_7H_6N_2O_2$, und Methyl-A. Beim Erhitzen mit rauchender HCl im geschlossenen Rohre spaltet die Ricininsäure sich in CO_2, NH_3 und eine Verb. $C_6H_7NO_2$. *Ricininsäure*, feine, glänzende Nadeln, fast unl. in kaltem, schwer l. in sd. W., zers. sich, ohne zu schm., gegen 320°. *Verb.* $C_6H_7NO_2 . H_2O$, farblose, 1 Mol. W. enthaltende Nadeln, ll. in sd. W. und A., fast unl. in kaltem W., Smp. ungefähr 80° im wasserhaltigen und 170 bis 171° im wasserfreien Zustande. *HCl-Salz*, $C_6H_7NO_2 . HCl . 2H_2O$, voluminöse, durchsichtige Prismen, Smp. 65 bis 70° im wasserhaltigen und 155 bis 160° im wasserfreien Zustande. Die Ricininsäure ist wahrscheinlich die Carboxylverb. eines Iminomethylpyridins und das Spaltungsprod. derselben ein Methyldioxypyridin oder ein Methyloxypyridon, $C_5H_4NO_2(CH_3)$. Das Ricinin und seine Spaltungsprodd. halten Vff. für cyklische Verbb. *Wt.*

---

[1]) Chem. News 89, 81. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1692. — [3]) Pharm. J. [4] 18, 54; Ref. Chem. Centr. 75, I, 464. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 10, 137—138; Ref. Chem. Centr. 75, II, 546. — [5]) Chem. News 58, 235; JB. f. 1888, S. 2236. — [6]) Pharm. Post 37, 221—223. — [7]) Compt. rend. 138, 506—508; Bull. soc. chim. [3] 31, 466—471.

L. Maquenne und L. Philippe. Über die Konstitution des Ricinins [1]). — Die aus dem *Ricinin* entstehende *Methyloxypyridonverb.* [2]), $C_6H_7NO_2$, besitzt, obwohl sie imstande ist, ein Chlorhydrat, Chloroplatinat und Phosphat zu bilden, nur schwach basische Eigenschaften. Sie red. Fehlingsche Lsg. in der Wärme, reagiert aber weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Bei der Einw. von Br auf dieselbe erhält man verschiedene Br-Prodd., von denen die Verbb. $C_6H_6BrNO_2$, $C_6H_5Br_2NO_2$ und $C_6H_3Br_4NO_2$ isoliert wurden. Sie kristallisieren alle gut und sind ll. in A. Durch HNO_3, D. 1,2, wird sie in eine *Nitroverb.*, $C_6H_6NO_2(NO_2)$, übergeführt, gelbliche Nadeln, schwer l. in W., von welcher das K-Salz, NH_4-Salz und das Ca-Salz, $(C_6H_5N_2O_4)_2Ca . 5H_2O$, dargestellt wurden. Letzteres bildet feine Nadeln, l. in W. Durch PCl_5 wird sie in 2 Chlorverbb. übergeführt, eine feste und eine flüssige, $Sdp._{18}$ gegen 98°, von denen die letztere die Zus. eines *Dichlorpyridins*, $C_5H_3NCl_2$, besitzt und durch HJ, D. 1,92, und roten P zu *Pyridin* und einer nicht näher untersuchten, chlorhaltigen Verb. red. wird, woraus hervorgeht, daß das Methyloxypyridon ein am Stickstoff methyliertes Hydropyridin ist. *Wt.*

E. Schulze und E. Winterstein. Über das Vorkommen von Ricinin in jungen Ricinuspflanzen [3]). — Vff. wiesen darauf hin, daß die früher von E. Schulze [4]) aus den Keimpflanzen von Ricinus communis gewonnene, leicht kristallisierende, stickstoffreiche, *Ricidin* genannte Verb. mit dem von Maquenne und Philippe [5]) aus dem Ricinussamen abgeschiedenen *Ricinin* identisch ist, weshalb also der Name Ricidin durch Ricinin zu ersetzen ist. Das *Ricinin*, $C_8H_8N_2O_2$, dessen Smp. bei 201,5° (korr.) gefunden wurde, liefert beim Erhitzen mit Alkalien neben Methyl-A. die *Ricininsäure*, $C_7H_6N_2O_2$, glänzende, in kaltem W. sehr schwer l. Kristallnadeln. Außer der schon früher (l. c.) mitgeteilten Rk. mit konz. HNO_3, geben das *Ricinin* und die *Ricininsäure* auch die Weidelsche Rk. Schließlich stellten Vff. noch fest, daß das *Ricinin* während der Entwickelung der Ricinuspflänzchen eine starke Zunahme erfährt. *Wt.*

Fritz Netolitzky. Untersuchungen über den giftigen Bestandteil des Alpensalamanders, Salamandra atra Laur. [6]). — Das aus dem Salamandra atra Laurenti gewonnene und *Samandatrin* genannte Alkaloid stellt einen gelbgefärbten, klaren Sirup dar, ll. in Ä. und Chlf., wl. in A. und W. Es unterscheidet sich durch seine Löslichkeit in Ä. von dem *Samandarin* und *Samandaridin*, den Alkaloiden des Feuersalamanders, Salamandra maculosa Laurenti, schließt sich in seiner Wirkung aber eng an diese beiden Alkaloide an. *Sulfat*, $(C_{21}H_{37}N_2O_3)_2 . H_2SO_4$?, weiße Kristallnadeln, wl. in W., schmeckt stark bitter. *Wt.*

J. Honda. Über das Skimmianin, ein Alkaloid der Skimmia japonica Thunb. [7]). — Vf. isolierte aus den Blättern der Skimmia japonica Thunb. durch Extraktion mit 96 %igem A. ein *Skimmianin* be-

[1]) Compt. rend. 139, 840—843. — [2]) Daselbst 138, 506; siehe vorstehende Arbeit. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 33, 211—221. — [4]) Ber. 30, 2197; JB. f. 1897, S. 2850. — [5]) Vgl. die vorigen Referate. — [6]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 51, 118—129; Ref. Chem. Centr. 75, II, 130—131. — [7]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 52, 83—94; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1511—1512.

nanntes Gift, welches nach der Formel $C_{32}H_{29}N_3O_9$ konstituiert ist. Dasselbe kristallisiert aus A. in schönen, gelblichen, vierseitigen Säulen vom Smp. 175,5°, ist ll. in Chlf. und A., sehr wl. in Ä., unl. in W. und P. Ä., färbt sich mit Froehdes Reagens zuerst grün, dann blau, mit $KMnO_4$ und konz. H_2SO_4 zuerst violett, dann gelbbraun, mit konz. HNO_3 zuerst gelb, dann orangerot und gibt in salzsaurer Lsg. mit Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure voluminöse Niederschläge, mit $PtCl_4$ ein in rhombischen Plättchen kristallisierendes Doppelsalz und mit $AuCl_3$ einen sich leicht zers. Niederschlag. Mit den verd. Mineralsäuren bildet das *Skimmianin* in Nadeln kristallisierende Salze, die sich aber leicht wieder zers. *Wt.*

R. Wackernagel und R. Wolffenstein. Über die Konstitution des Sparteïns. [Vorläufige Mitteilung][1]). — Entgegengesetzt den Angaben von Ahrens[2]) fanden Vff., daß das *Sparteïn* sich nicht zu einer sekundären Base red. läßt, also eine gesättigte Base sein muß. Das von Ahrens (l. c.) bei der Einw. von H_2O_2 auf Sparteïn erhaltene Dioxysparteïn, welches beide Sauerstoffatome als Hydroxyle enthalten soll, enthält dieselben zweifellos an dem Stickstoffatom doppelt gebunden und ist deshalb besser als *Sparteïnoxyd* zu bezeichnen. Schließlich ergab es sich, daß das Sparteïn unter den von Ahrens (l. c.) angegebenen Verhältnissen mit HJ keine Methylgruppe abspaltet, woraus folgt, daß dasselbe keine freie Methylgruppe am Stickstoff enthält. Es entstand dabei das *Sparteïnmonojodhydrat*, während die Bildung von JCH_3 nicht nachzuweisen war. Nach Ansicht der Vff. scheint der beste Ausdruck für die Konstitution des Sparteïns die Formel zu sein, in welcher 2 Norhydrotropidinringe durch eine Methylengruppe miteinander verknüpft sind. *Sparteïnoxyd*, $C_{15}H_{26}N_2O_2$, Smp. 127 bis 128°. *Sparteïnmonojodhydrat*, $C_{15}H_{26}N_2 . HJ$, ziemlich schwer l. in W. *Sparteïndijodhydrat*, $C_{15}H_{26}N_2 . 2HJ$, ziemlich ll. in W., wird durch K_2CO_3 im Überschuß nicht in Sparteïn, sondern in das Monojodhydrat übergeführt. *Wt.*

M. Scholtz und P. Pawlicki. Die Halogenalkyladditionsprodukte des Sparteïns[3]). — Vff. erhielten bei der Einw. von CH_3J und C_2H_5J, von CH_3J und Jodessigsäure-Methylester und von Benzyljodid und Jodessigsäure-Methylester auf *Sparteïn* stets je 2 isomere Verbb., ein Beweis, daß die beiden N-Atome in dem *Sparteïn*, $C_{15}H_{26}N_2$, verschiedene Funktionen besitzen. *Jodwasserstoffsaures Sparteïnmonojodmethylat*, $C_{15}H_{26}N_2(-CH_3J, -HJ)$, durch Einw. von CH_3J auf Sparteïn in methylalkoh. Lsg., farblose Prismen, Smp. 226°, gibt beim Behandeln mit konz. KOH das schon von Bamberger[4]) beschriebene *Sparteïnmonojodmethylat*, $C_{15}H_{26}N_2 . CH_3J$, Smp. 234°. *Verb.* $C_{15}H_{26}N_2(-CH_3J), -C_2H_5J$, aus dem Jodmethylat durch Erhitzen mit C_2H_5J, l. in W., A., Chlf., unl. in Ä., Smp. 239°. *Isomere Verb.* $C_{15}H_{26}N_2(-C_2H_5J, -CH_3J)$, aus dem Monojodäthylat mit CH_3J, große, gut ausgebildete Oktaëder, Smp. 246°. *Benzyljodidverb.*, $C_{15}H_{26}N_2 . C_6H_5CH_2J$, farblose Blättchen, ll. in A., Chlf. und sd. W., schwer l. in kaltem W., unl. in Ä., Smp. 230°. *Jod-*

---

[1]) Ber. **37**, 3238—3244. — [2]) Ber. **20**, 2218; **21**, 825; **24**, 1095; **25**, 3607; **26**, 3035; **30**, 195; JB. f. 1887, S. 2161 f.; f. 1888, S. 2236 f.; f. 1891, S. 2092 f.; f. 1892, S. 2383 f.; f. 1893, S. 1660; f. 1897, S. 2372. — [3]) Arch. Pharm. **242**, 513—520. — [4]) Ann. Chem. **235**, 376; JB. f. 1886, S. 1694 ff.

essigsäure-Methylesteradditionsprod., $C_{15}H_{26}N_2 . CH_2JCOOCH_3$, farblose Nadeln, Smp. 230°. *Verb.* $C_{15}H_{26}N_2(-C_6H_5CH_2J, -CH_2JCOOCH_3)$, aus Sparteïnbenzyljodid mit Jodessigsäure-Methylester, farblose Kristalle, Smp. 219°. *Isomere Verb.* $C_{15}H_{26}N_2(-CH_2JCOOCH_3, -C_6H_5CH_2J)$, aus Sparteïnjodessigsäure-Methylester mit Benzyljodid in Chlf.-Lsg., farblose Blättchen, Smp. 245°. Verb. $C_{15}H_{26}N_2(-CH_3J, -CH_2JCOOCH_3)$, aus Sparteïnmonojodmethylat und Jodessigsäure-Methylester, schwach rötliche Blättchen, Smp. 232°. *Isomere Verb.* $C_{15}H_{26}N_2(-CH_2JCOOCH_3, -CH_3J)$, aus Sparteïnjodessigsäure-Methylester mit CH_3J, schwach rötliche Kristalle, Smp. 249°. *Jodwasserstoffsaures Sparteïnisoamyljodid*, $C_{15}H_{26}N_2 . C_5H_{11}J . HJ$, aus Sparteïn in alkoh. Lsg. mit Isoamyljodid, fast farblose Tafeln, Smp. 227°. *Sparteïnisoamyljodid*, $C_{15}H_{26}N_2 . C_5H_{11}J$, aus Sparteïn und Isoamyljodid ohne Lösungsmittel, farblose Tafeln, Smp. 229°. *Diisoamyljodidverb.*, $C_{15}H_{26}N_2(C_4H_{11}J)_2$, nahezu farblose Täfelchen, Smp. 230°. *Sparteïn-o-xylylenbromid*, $C_{15}N_{26}N_2 . C_6H_4(CH_2Br)_2$, aus Sparteïn in Chlf.-Lsg. mit o-Xylylenbromid, farblose Nadeln aus A., Smp. 237°. *Wt.*

Richard Willstaetter und Wilhelm Marx. Lupinidin und Sparteïn [1]). — Vff. wiesen nach, daß das früher von G. Baumert [2]) und ferner auch von G. Campani und S. Grimaldi [3]), E. Schmidt und L. Berend [4]) und von E. Schmidt und C. Gerhard [5]) untersuchte *Lupinidin* mit dem 1851 von J. Stenhouse aus dem Besenginster gewonnenen *Sparteïn* identisch ist. *Lupinidin*, $C_{15}H_{26}N_2$, farbloses, dickes Öl, ll. in A., Ä., Bzl. und Ligroin, sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf, $Sdp._{18}$ 180,5°. *Pt-Doppelsalz* von Sparteïn und Lupinidin, $C_{15}H_{26}N_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$, Smp. 243,5°. *Saures Sparteïnsulfat*, $C_{15}H_{26}N_2 . 2H_2SO_4$, Wärzchen zugespitzter, bei 232° sich zers. Prismen. *Wt.*

H. Wippell Gadd und Sydney C. Gadd. Die Verteilung des Fettes und Strychnins in den Samen von Nux vomica [6]). — Vff. fanden, daß die Haare der Samen von Nux vomica verhältnismäßig mehr Fett und weniger *Strychnin* enthalten als die inneren Samenteile, und daß das Fett aus den Haaren durch 70%igen A. leichter extrahiert wird, als aus den dichteren Teilen der Samen. Zur Herstellung eines möglichst von Fett freien Extraktes empfiehlt sich daher die vorherige Entfernung der Haare. *Wt.*

C. Reichard. Kritische Untersuchung einiger Strychnin- und Brucinreaktionen und Mitteilung neuer Reaktionen. II. Strychnin [7]). — Vf. beschrieb folgende neue *Strychnin*-Rkk.: $Cu(NO_3)_2$-Lsg. färbt, mit *Strychninnitrat* vermischt und eingedunstet, die Ränder der eingedunsteten Fl. tiefgrün. Dieser grüne Rückstand wird durch $SnCl_2$ violett gefärbt, welche Färbung beim Eindunsten der Lsg. wieder in Dunkelgrün übergeht. Behandelt man *Strychninnitrat* in gleicher Weise mit $PtCl_4$, so färbt sich die Lsg. beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 dunkelrot. *Brucin* gibt, ebenso behandelt, eine gelbe Färbung. H_2O_2, Strychnin und

---

[1]) Ber. **37**, 2351—2357. — [2]) Ann. Chem. **224**, 321; **225**, 365; **227**, 207; JB. f. 1884, S. 1394; f. 1885, S. 1725. — [3]) Gazz. chim. ital. **21**, 432; JB. f. 1891, S. 2087 f. — [4]) Arch. Pharm. **235**, 262; JB. f. 1897, S. 2356 f. — [5]) Arch. Pharm. **235**, 342; JB. f. 1897, S. 2357 f. — [6]) Pharm. J. [4] **19**, 246—247. Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1475. — [7]) Chemikerzeit. **28**, 977—979.

H_2SO_4 liefern eine blaue Rk.-Fl. mit gelbem Rande, nach einiger Zeit geht die Blaufärbung in Gelb über. Ä. nimmt keinen färbenden Bestandteil der gelben Lsg. auf. *Strychnin* gibt beim Erwärmen mit Titansäure und H_2SO_4 eine blaue Rk.-Lsg., wobei die Strychninkristalle sich anfangs in der Lsg. tiefblau färben. Die blaue Lsg. nimmt mit der Zeit oder beim Erwärmen gelbe Farbe an. Macht man die gleiche Rk. mit *Brucin*, so wird die blaue Brucinlsg. auf Zusatz von W. farblos. *Strychnin* gibt beim Eindampfen mit KOH einen sich mit $SnCl_2$ hellblau färbenden Niederschlag, *Brucin* zeigt diese Rk. nicht. Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat und HCl geben mit *Strychnin* in der Kälte keine Färbung, mit *Brucin* dagegen eine prachtvolle Rotfärbung. Diese letztere Rk. ist besonders geeignet, die geringsten Spuren von *Brucin* für sich oder in Strychninlsgg. zu ermitteln. *Wt.*

G. Baudran. Einwirkung von Calciumpermanganat auf die Alkaloide, insbesondere auf das Strychnin[1]). — Nach den Untersuchungen des Vfs. erhält man bei der Einw. von *Calciumpermanganat* auf *Strychnin*, *Aconitin* und *Morphin* in Gestalt ihrer HCl- oder H_2SO_4-Salze Prodd., welche, mit den Alkaloiden vermischt, deren giftige Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade aufheben. *Wt.*

G. Minunni und F. Ferrulli. Neue Untersuchungen über Chlorderivate des Strychnins[2]). — Vff. stellten Derivate des von Minunni und Ortoleva[3]) früher beschriebenen *Tetrachlorstrychnins* dar. *Tetrachlorstrychnin*, $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O_2 . H_2O$, l. in A. und Ä., wl. in Bzl., Smp. 165 bis 170° unter Zers. *HCl-Salz*, $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O_2 . HCl . 2H_2O$, durch Einw. von Cl-Gas auf Strychnin in Eisessiglsg., kleine, weiße Nadeln, sehr wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. *Hydrazon*, äußerst kleine, gelbliche Kriställchen, ll. in A. und Bzl., wl. in Ä., schm. noch nicht bei 260°. *Monoacetylverb.*, $C_{21}H_{17}N_2Cl_4O_2(C_2H_3O)$, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Tetrachlorstrychninchlorhydrat, halbfeste, harzige Masse, l. in A. und Bzl., sll. in Essigäther, unl. in Ä., Smp. 180 bis 197°. *Diacetylverb.*, aus dem Tetrachlorstrychnin mit Acetylchlorid, sehr schöne, weiße Nadeln, l. in A. und Ä., Smp. 185° unter Zers. *Monobenzoylverb.*, durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Tetrachlorstrychninchlorhydrat, schöne Kristalle, l. in Essigäther und Bzl., wl. in A., sehr wl. in Ä., schm. noch nicht bei 260°. Kristallwasserhaltige *Monobenzoylverb.*, $C_{21}H_{17}N_2Cl_4O_2(C_7H_5O) . H_2O$, aus dem Tetrachlorstrychnin mit Benzoylchlorid, hellgelbe Kristalle, l. in Ä., ll. in A. und Essigäther, Smp. 150 bis 155° unter Zers. *Dinitrotetrachlorstrychnin*, $C_{21}H_{16}N_2Cl_4O_2(NO_2)_2$, durch Einw. von konz. HNO_3 auf das Tetrachlorstrychninchlorhydrat, mikroskopische Kriställchen, ll. in A., Essigäther und Essigsäure, wl. in Ä. und Bzl., schm. noch nicht bei 260°, gibt beim Behandeln mit Sn und HCl ein farbloses Reduktionsprod. Bei der Chlorierung des Strychnins entstehen außer dem Tetrachlorstrychnin noch verschiedene andere Chlorierungsprodd., aus welchen nur die Verb. $C_{21}H_{16}N_2Cl_6O_2$ isoliert werden konnte, sehr wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schm. noch nicht bei 260°. *Wt.*

---

[1]) Compt. rend. **139**, 1000—1002. — [2]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 364—375. — [3]) Daselbst **30**, I, 39.

Léon Martin. Über die Einwirkung von Brom und Jod auf Strychnin [1]). — Vf. beschreibt folgende von ihm dargestellte Brom- und Jodverbb. des *Strychnins*: *Monobromstrychnin*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$, durch Behandeln einer Lsg. von Strychnin in HBr unter Zusatz von Natriumacetat mit einer Lsg. von Br in HBr, farblose Nadeln, l. in W., A., wl. in Ä. und Chlf., Smp. 222°. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . CH_3J$, schwach gelblich gefärbte Nadeln, l. in sd. A., unl. in W., Smp. 298°. *Jodäthylat*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . C_2H_5J$, Smp. 272°. *HBr-Salz des Monobromadditionsprod. des Monobromstrychnins*, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 . Br . HBr$, gelbes, kristallinisches, am Licht verharzendes Pulver, l. in A., Aceton, Smp. 204°. *Dibromstrychnin*, $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$, durch Bromierung der Monobromverb., kleine, weißliche, am Licht sich färbende Kristalle, l. in A., Smp. 130 bis 131°. *Jodmethylat*, $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2 . CH_3J$, Smp. 243°. *Jodäthylat*, $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2 . C_2H_5J$, Smp. 251°. *HBr-Salz des Monobromadditionsprod. des Dibromstrychnins*, $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2 . Br . HBr$, schöne gelbe, mikroskopische, am Licht und in der Wärme verharzende Kristalle, ll. in Aceton, Smp. 146°. *HJ-Salz des Monojodadditionsprod. des Monojodstrychnins*, $C_{21}H_{21}JN_2O_2 . J . HJ$, durch Kochen einer Lsg. von Strychnin in H_2SO_4 mit HJ, tiefbrauner Niederschlag, l. in Aceton, unl. in W., Smp. 154°. *Dijodadditionsprod. des Strychnins*, $C_{21}H_{21}N_2O_2 . J_2$, durch Behandeln einer Lsg. von Strychnin und Natriumacetat in HJ, Essigsäure und W. mit einer Lsg. von J in HJ, schöne rubinrote Kristalle, unl. in W., zers. sich, ohne zu schm. *Monojodstrychnin*, $C_{21}H_{21}JN_2O_2$, aus der Trijodverb., schwach kastanienbraun gefärbtes, kristallinisches Pulver, l. in verd. Säuren, Smp. 188°. *Wt.*

C. Reichard. Kritische Untersuchung einiger Brucin- und Strychninreaktionen und Mitteilung neuer Reaktionen. I. Brucin [2]). — Vf. wies darauf hin, daß die zuerst von Flückiger [3]) beobachtete Brucinrk., welche darin besteht, daß eine mit $HgNO_3$ versetzte *Brucin*salzlsg. beim Erwärmen eine carminrote Färbung annimmt, ihren Grund in der HNO_3 hat, da das freie Brucin die Rk. nicht gab, während sie mit Brucinsulfat erhalten wurde, wobei es sich noch ergab, daß bei Anwendung verd. Lsgg. nur eine orangegelbe Färbung eintritt, welche erst bei größerer Konz. der Lsg. in Rot übergeht, so daß nur der größere oder geringere Gehalt an W. diese Farbenänderung bedingt. Weiter zeigte es sich, daß sowohl das freie Brucin, wie auch dessen Salze das $HgNO_3$ zu Hg zu red. vermögen. Bezüglich der Rotfärbung des Brucins durch HNO_3 fand Vf., daß diese Rk. am besten nur unter Anwendung kalter Lsgg. auszuführen ist. Wird eine mit Brucin bzw. Brucinsulfat versetzte konz. Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ eingedunstet, so färbt sie sich deutlich violett, welche Färbung um so deutlicher wird, je mehr die Lsg. konz. wird. Auch die Lsgg. von $AgNO_3$ und $AgNO_2$ werden durch Brucin bzw. Brucinsulfat red. Werden diese Lsgg. dann eingedunstet, so erhält man außer dem Metallpulver einen farblosen, firnisartigen Rückstand, welcher beim Betupfen mit $SnCl_2$ eine äußerst charakteristische tiefrote Färbung annimmt. $Cu(NO_3)_2$ zeigt Brucin gegenüber ein dem $Hg(NO_3)_2$ ähnliches Verhalten. Verdunstet man vorsichtig 1 Tropfen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 386—391. — [2]) Chemikerzeit. 28, 912—914. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 15, 342.

$Cu(NO_3)_2$-Lsg. und bringt auf den Verdunstungsrückstand eine Spur Brucin mit 1 Tropfen W., so tritt schon bei mäßigem Erwärmen eine violettblaue Färbung ein. Ist der brucinhaltige Tropfen verdunstet, und fügt man nun 1 Tröpfchen $SnCl_2$-Lsg. hinzu, so färbt sich der Rückstand erst rot, dann braunrot, schließlich gelbbraun, und falls man erhitzt, tief violett. Verreibt man endlich Brucin bzw. Brucinsulfat mit 1 Tropfen 10%igen Formaldehyds, verdampft zur Trockne und betupft den Rückstand mit etwas $SnCl_2$-Lsg., so färbt sich der weiße Rückstand schon in der Kälte hellblau, welche Farbe beim Erwärmen endlich in Gelbgrün übergeht. *Wt.*

G. Minunni und R. Ciusa. Einwirkung von Chlor auf Brucin in Eisessiglösung. Vorläufige Mitteilung [1]). — Vff. erhielten durch Einleiten von Cl-Gas in eine Lsg. von Brucinhydrat in Eisessig das *HCl-Salz eines Hexachlorbrucins*, $C_{23}H_{20}N_2Cl_6O_4 . HCl$, weißes, kristallinisches, am Licht sich rötlich färbendes Pulver, unl. in W., Ä., Ligroin, wl. in Bzl. und Chlf., l. in A., sll. in Essigäther. *Hexachlorbrucin*, durch Fällen des HCl-Salzes in alkoh. Lsg. mit einer wäss. Natriumacetatlsg., weißes, am Licht sich gelblich färbendes Pulver, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in W. und Ligroin. Sowohl das Hexachlorbrucin, wie auch sein HCl-Salz schm. noch nicht bei 260° und werden von konz. HNO_3 nicht angegriffen. Nach Versuchen von G. Coronedi erwiesen sich die Chlorderivate des Strychnins und Brucins, das Tetrachlorstrychnin und Hexachlorbrucin, als ungiftig. *Wt.*

Martin Freund. Beitrag zur Kenntnis des Cevadins [2]). — Vf. fand, daß *Cevadin* bei der Benzoylierung bzw. Acetylierung nur eine Benzoyl- bzw. Acetylgruppe aufnimmt, *Cevin* dagegen zwei. Im weiteren ergab es sich, daß das Cevin durch H_2O_2 in eine Verb. $C_{27}H_{43}NO_9$ übergeführt wird, welche zur Klasse der Aminoxyde, $R_3N{=}O$, gehört, sich leicht mit SO_2 in Cevin zurückverwandeln läßt und daher *Cevinoxyd* benannt wird. Hiernach dürfte das Cevin in bezug auf die Bindung des Stickstoffs dem Trimethylamin und seinen Homologen, ferner den alkylierten Piperidinen, den alkylierten Pyrrolidinen und dem Dimethylanilin an die Seite zu stellen sein. Vf. nimmt an, daß der Stickstoff im Cevin und ebenso auch im Cevadin, einem Doppelringsystem angehört, wie dieses z. B. in dem Hydroberberin angenommen wird. *Benzoësaures Benzoylcevadin*, $C_{32}H_{48}(COC_6H_5)NO_9 . C_6H_5COOH . H_2O$, mittels Benzoësäureanhydrids bei 105 bis 107° dargestellt, kleine, schön ausgebildete, weiße Nadeln, ll. in A. und Bzl., schwer l. in Ä., sehr schwer l. in W., Smp. 150 bis 155°. *Benzoylcevadin*, $C_{32}H_{48}(COC_6H_5)NO_9$, aus dem Benzoat mit wäss. NH_3, schöne, weiße Nädelchen, Smp. 257°. *HCl-Salz*, kleine, weiße Nädelchen mit 1 Mol. W. *HJ-Salz*, schöne, gelblichweiße Nadeln, Smp. 220 bis 222°. *Nitrat*, kleine, weiße Nadeln, Smp. 194 bis 195°. *Acetylcevadin*, $C_{32}H_{48}(COCH_3)NO_9$, mittels Essigsäureanhydrids erhalten, körnige, bei 182° schm., dann wieder erstarrende und danach bei 234° schm. Masse. *HCl-Salz*, spröde Masse, sll. in W. *Benzoësaures Dibenzoylcevin*, $C_{41}H_{51}NO_{10} . C_6H_5COOH$, mittels Benzoësäureanhydrids bei 105 bis 107° gewonnen, mikroskopisch kleine, langgestreckte, anscheinend vierseitige Säulen, ll. in A., l. in Ä., schwer l. in W., Smp. 193 bis 195°.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 34, II, 361—363. — [2]) Ber. 37, 1946—1957.

Dibenzoylcevin, $C_{41}H_{51}NO_{10}$, aus dem Benzoat in alkoh. Lsg. mit Eisessig, schöne, gut ausgebildete, langgestreckte Tafeln, Smp. 195 bis 196°. *HCl-Salz*, kleine, säulenförmige Tafeln, Smp. 227°. *Nitrat*, kleine. stäbchenförmige Tafeln, sehr schwer l. in W., Smp. 262°. *Acetat*, amorphe, glasartige Masse, Smp. 170°. *Diacetylcevin*, mittels Essigsäureanhydrids erhalten, amorphes Prod., Smp. 190°. *Cevinoxyd*, $C_{27}H_{43}NO_9$, aus Cevin mit H_2O_2, schöne, kleine, weiße Stäbchen, Smp. 275 bis 278°. *HCl-Salz*, gelblich weiße, amorphe, zwischen 208 bis 210° sich zers. Masse. *Au-Doppelsalz*, $C_{27}H_{43}NO_9 . HCl . AuCl_3$, amorph, Smp. 185° unter Zers. *Wt.*

L. Spiegel. Weitere Mitteilungen über das Yohimbin. 1. Abhandlung: Die Zusammensetzung des Yohimbins und seine Beziehungen zur Yohimboasäure [1]). — Vf. stellte fest, daß das ***Yohimbin*** unter gewissen Verhältnissen 1 Mol. W. verliert und in eine Anhydrobase, das *Anhydroyohimbin*, übergeht, welches die Formel $C_{22}H_{28}N_2O_3$ besitzt. In dieser Form ist es auch in den Salzen vorhanden, wie die Analyse des *H Cl-Salzes*, $C_{22}H_{28}N_2O_3 . HCl$, und des in wasserhellen Prismen kristallisierenden HNO_3-Salzes, $C_{22}H_{28}N_2O_3 . HNO_3$, ergab. Das bei der Einw. von Alkali auf Yohimbin entstehende und vom Vf. [2]) früher als *Noryohimbin* bezeichnete Prod. erwies sich als völlig identisch mit der von Winzheimer [3]) als Yohimboasäure bezeichneten Verb. Dieselbe hat die Zus. $C_{22}H_{26}N_2O_4$, wie die Analyse des Ag-Salzes ergab, und ist also eine einbasische Säure. Hiermit nicht übereinstimmend zeigte es sich daß bei der Veresterung der Yohimboasäure mit Alkoholen anscheinend in allen Fällen die Aufnahme von 2 Alkylen und bei den niederen Alkoholen gleichzeitig die Abspaltung von 1 Mol. W. erfolgt. Danach muß also die zweite Alkylgruppe an eine andere, in der Yohimboasäure säureartig funktionierende Gruppe treten. *Äthylverb. der Yohimboasäure*, $C_{24}H_{32}N_2O_3$, feine, glänzende Nadeln, Smp. 189° (unkorr.). *Propylverb.*, $C_{26}H_{36}N_2O_3$, feine Nadeln, Smp. 135 bis 136°. Isobutylverb., $C_{28}H_{42}N_2O_4$, breite Blättchen, Smp. 137 bis 138°. Bei der Einw. von Diazomethan auf Yohimboasäure entstanden 2 bei 296° und ungefähr 125° schm. Verbb. *Wt.*

Furfuran- und Cumarongruppe. Thiophengruppe.

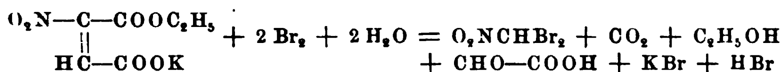
Erich Baum. Brenzschleimsäurechlorid als Acylierungsmittel. Synthese der Pyromycursäure [4]). — ***Brenzschleimsäurechlorid*** kann mit Vorteil an Stelle des Benzoylchlorids und in derselben Weise wie dieses zur Isolierung von Hydroxyl- und Amidoverbb., namentlich von Amidosäuren verwendet werden. Abspaltung des Furoylrestes erfolgt durch Barytwasser. Pyromycursäure entsteht synthetisch durch Furoylierung von Glycocoll. *Furoylphenol*, $C_{11}H_8O_3$, Smp. 41,5°. *Difuroylresorcin*, $C_{16}H_{10}O_6$, Smp. 128 bis 129°. *Difuroylhydroxamsäure*, $C_{10}H_7O_5N$, Smp. 180°. *Furoylphenylhydrazin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Smp. 144°. *Furoyl-*

---

[1]) Ber. 37, 1759—1766. — [2]) Ber. 36, 169; JB. f. 1903, S. 1627. — [3]) Pharm. Zeitg. 47, 797. — [4]) Ber. 37, 2949—2961.

piperidin, $C_{10}H_{13}O_2N$, Smp. 58°. *Difuroyläthylendiamin*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, Smp. 200°. *Furoyl-p-toluidin*, $C_{12}H_{11}O_2N$, Smp. 107,5°. *Furoyl-m-toluidin*, $C_{12}H_{11}O_2N$, Smp. 87°. *Furoyl-o-toluidin*, $C_{12}H_{11}O_2N$, Smp. 62°. *Pyromycursäure*, $C_7H_7O_4N$, Smp. 165° [1]). *Pyromycursäureäthylester*, $C_9H_{11}O_4N$, Smp. 77°. *Furoylalanin*, $C_8H_9O_4N$, Smp. 169°. *Furoylalaninäthylester*, $C_{10}H_{13}O_4N$, Smp. 71 bis 72°. *Furoyl-l-asparaginsäure*, $C_9H_9O_6N$, Smp. 162 bis 163°. *Furoyl-l-asparagin*, $C_9H_{10}O_5N_2$, Smp. 172 bis 173°; Ba-Salz, $(C_9H_9O_5N_2)_2Ba + 2H_2O$; Cu-Salz, $(C_9H_9O_5N_2)_2Cu + H_2O$; Ag-Salz, $(C_9H_9O_5N_2)Ag$. *Phenylpyromycursäure*, $C_{13}H_{11}O_4N$, Smp. 178 bis 179°; Ba-Salz, $(C_{13}H_{10}O_4N_2)_2Ba$. *Schm.*

H. B. Hill und O. F. Black. Über die Einwirkung von Kaliumnitrit auf Mucobromsäureester [2]). — Bei obiger Rk. haben Hill und Sanger [3]) aus dem Mucobromsäureäthylester eine Verb. $C_6H_6O_6NK$ erhalten, deren Struktur aufgeklärt werden sollte. Bei der Einw. von Br und H_2O auf die Verb. entstehen Dibromnitromethan und Glyoxylsäure; die Glyoxylsäure entsteht aus den aus dem Methyl- und Äthylester der Mucobromsäure darstellbaren Verbb., sie entstammt also nicht dem Alkyl. Die Verb. $C_6H_6O_6NK$ ist also das K-Salz des sauren Nitromaleïnsäureäthylesters. Die Einw. von Br auf $C_6H_6O_6NK$ wird durch die Gleichung wiedergegeben:

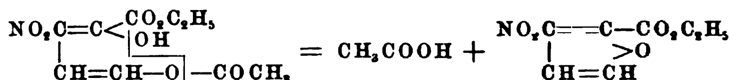

$$\begin{matrix} O_2N-C-COOC_2H_5 \\ \parallel \\ HC-COOK \end{matrix} + 2Br_2 + 2H_2O = O_2NCHBr_2 + CO_2 + C_2H_5OH + CHO-COOH + KBr + HBr$$

Bei der Einw. von NH_3 auf $C_6H_6O_6NK$ entsteht ein Amid, $NH_2CO-C(NO_2){=}CHCOONH_4$. Durch Einw. von $Ba(OH)_2$ auf $C_6H_6O_6NK$ entsteht ein basisches Ba-Salz der Nitroäpfelsäure, welches mit HCl *α-Oxy-β-nitropropionsäure* liefert; letztere lieferte bei der Reduktion mit Sn + HCl *Isoserin (β-Amido-α-oxypropionsäure). Experimenteller Teil. Saurer Äthylester der Nitromaleïnsäure.* Die Verb. wird in Form des K-Salzes erhalten, wenn 15 g Mucobromsäureäthylester in 105 ccm A. und 42 ccm W. mit 22 g KNO_2 in 105 ccm A. und 52 ccm W. versetzt werden. K-Salz, $C_6H_6O_6NK$, flache Prismen, wl. in kaltem W. $C_{12}H_{14}O_6N_2K$-Salz der Methylnitromaleïnsäure, Darst. und Eigenschaften analog der Äthylverb. Nitromaleïnsäuremonoamid entsteht als Gemisch des NH_4- und K-Salzes bei der Einw. von NH_3 auf $C_6H_6O_6NK$. Ag-Salz, $(C_2HNO_2[CONH_2]COO)Ag$, weiße Kristalle, fast unl. in W. Das Ag-Salz liefert, vorsichtig mit HCl versetzt, eine Lsg. des freien Amids; hieraus entsteht durch CO_3K_2 das K-Salz, $C_4H_3O_5N_2K$, weiße Kristalle, sehr wl. in W. NH_4-Salz, $C_4H_3O_5N_2NH_4$, feine, weiße Nadeln, löslicher als das K-Salz. *β-Nitromilchsäure* (β-Nitro-α-oxypropionsäure), $C_3H_5O_5N$, Smp. 76 bis 77°, kleine unregelmäßige, weiße Prismen (aus Ä. und Chlf.), ll. in W., A., Ä. Ag-Salz, $C_3H_4O_5NAg$, Kristalle, l. in sd. W. Ba-Salz, rötlicher Niederschlag. Ca-Salz, weiße Kristalle. Nitromilchsäure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetnitromilchsäure, $C_5H_7O_6N$, Smp. 90 bis 91°, weiße Oktaëder (aus Ä. und Chlf.), ll. in W. Ag-Salz, $C_5H_6O_6NAg$, Büschel weißer Nadeln. *Isoserin* entsteht durch

[1]) Ber. 20, 2312; JB. f. 1887, S. 2342. — [2]) Amer. Chem. J. 32, 228—242. — [3]) Ber. 15, 1910; JB. f. 1882, S. 846.

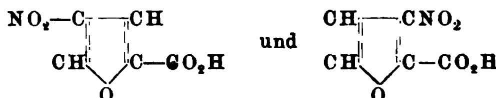
Reduktion obiger Nitromilchsäure und wurde durch direkten Vergleich und mittels des Cu-Salzes identifiziert. *Schm.*

R. Marquis. Über die Nitrierung von Brenzschleimsäureäthylester; Nitrobrenzschleimsäure [1]). — *Nitrobrenzschleimsäureäthylester* entsteht durch Einw. von Pyridin auf das Nitrierungsprod. von Brenzschleimsäureäthylester nach der Gleichung:



$C_7H_7O_5N$, Smp. 101°, breite, gelbweiße Tafeln, l. in sd. A., sehr wl. in kaltem A. und sd. W., wl. in Ä. und Bzl. Die Verb. ist gegen Alkalien unbeständig, gegen Säuren beständig. *Nitrobrenzschleimsäure* aus dem Ester durch sd. SO_4H_2 von 66° B. $C_5H_3O_5N$, Smp. 185°. *Nitrobrenzschleimsäuremethylester*, $C_6H_5O_5N$, Smp. 78,5°, schwachgelbe Lamellen. In A. leichter l. als der Äthylester. *Nitrobrenzschleimsäurechlorid*, $C_5H_2O_4NCl$, Smp. 38°, Lamellen, sll. in Chlf. und Ä. *Nitrobrenzschleimsäureamid*, $C_5H_4O_4N_2$, Smp. 161°, weiße Nädelchen, l. in sd. A., wl. in kaltem A., sehr wl. in W. und Ä. *Nitrobrenzschleimsäureanilid*, $C_{11}H_8O_4N_2$, Smp. 180°, citronengelbe Nadeln, mäßig l. in sd. A., unl. in W. *Nitrobrenzschleimsäureparatoluidid*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, Smp. 162°, gelbe Prismen, in A. leichter l. als das vorhergehende. Nitrobrenzschleimsäureäthylester liefert bei vorsichtiger Oxydation mit NaO_2 neben $NaNO_2$ Fumarsäure. *Schm.*

R. Marquis. Über die Konstitution der Nitrobrenzschleimsäure [2]). — Da, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, durch Oxydation von *Nitrobrenzschleimsäure* Fumarsäure entsteht so kommt für erstere nur eine der beiden Formeln:



in Betracht; diese Folgerung findet eine Bestätigung in dem Umstande, daß bei der Nitrierung obiger Säure unter Ersatz der Carboxylgruppe durch NO_2 ein Dinitrofuran entsteht, in dem eine NO_2-Gruppe in β-Stellung sich befindet; denn das so entstandene Dinitrofuran ist identisch mit dem Nitrierungsprod. von β-Nitrofuran. *Schm.*

R. Marquis. Über die Reduktion des Nitrobrenzschleimsäureäthylesters. Derivate der Aminobrenzschleimsäure; β-Acetylamidofuran [3]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [4]). *Schm.*

G. Chavanne. Über Isobrenzschleimsäure [5]). — Zusammenfassung der vom Vf. an anderer Stelle bereits veröffentlichten Untersuchungen [6]). Nachzutragen ist noch folgendes. *Jodisobrenzschleimsäure*, $C_5H_3O_3J$, aus Isobrenzschleimsäure, J und gelbem HgO, Smp. 150 bis 151°, kurze, rötlich gefärbte Prismen; die Säure gibt mit W. bei 140° CO_2 und eine

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1277—1282; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1629. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1282—1283. — [3]) Daselbst, S. 1284—1289. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1629. — [5]) Ann. chim. phys. [8] 3, 507—574. — [6]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1628 f.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1904

Neuntes Heft
(Ausgegeben August 1906)

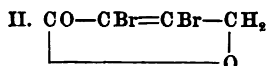
Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1906

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

A.	bezeichnet	Dr. *F. Auerbach* in Berlin.
Ba.	"	Dr. *H. Barschall* in Berlin.
Bsch.	"	Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
Fro.	"	Professor Dr. *E. Fromm* in Freiburg im Breisgau.
Fu.	"	Dr. *W. Fulda* in Griesheim am Main.
Kp.	"	Geh. Reg.-Rat. Dr. *W. Kerp* in Berlin.
Kb.	"	Professor Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.
Lw.	"	Dr. *J. Lewin* in St. Petersburg.
Ld.	"	Hofrat Professor Dr. *E. Ludwig* in Wien.
Oett.	"	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
P.	"	Professor Dr. *Th. Posner* in Greifswald.
Schm.	"	Privatdozent Dr. *O. Schmidt* in Bonn.
Stlm.	"	Dr. *G. Stalmann* in Düsseldorf.
Sd.	"	Professor Dr. *W. Suida* in Wien.
Tr.	"	Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	"	Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

Verb. $C_9H_6O_3$, Smp. 186° und 155 bis 160° je nach der Darst., zu Büscheln gruppierte Nadeln. Isobrenzschleimsäure wird schon durch verd. Alkalien zers.; sie ist ein starkes Reduktionsmittel. Die Einw. von Br + H_2O auf Bromisobrenzschleimsäure liefert eine *Verb.* $C_5H_4O_4Br_2$, Smp. 104 bis 105°, unl. in kaltem W., kleine Kristalle (aus Ä.), und eine *Verb.* $C_4H_2O_2Br_2$, Smp. 34°, Sdp.$_{15}$ 132°. Die Verb. $C_5H_4O_4Br_2$ ist eine Säure von stark reduzierenden Eigenschaften; mit Acetylbromid entsteht eine bei 173° unter Zers. schm. Verb., mit Benzoylchlorid eine bei 170° sich zers. Verb. Die Verb. $C_4H_2O_2Br_2$ ist vielleicht der *Dialdehyd der Bibrommaleïnsäure*, sie wird durch w. W. oder Na_2CO_3-, K_2CO_3-Lsg., Zn-Staub unter HBr-Abspaltung zers.; durch Bromkalk wird sie nahezu quantitativ in Mucobromsäure verwandelt; der Verb. $C_4H_2O_2Br_2$ kommt deshalb eine der beiden Formeln:

I. CHOCBr=CBrCHO



zu; da die Verb. jedoch verschieden ist von der Verb. $C_4H_2O_2Br_2$ von Hill und Sanger, Smp. 90°, dem die Formel II zukommt, so bleibt nur die Formel I übrig. Isobrenzschleimsäure entsteht auch durch Erhitzen von Arabonsäurelacton mit $NaHSO_4$ neben Brenzschleimsäure; dasselbe Resultat erhält man bei Anwendung von Saccharinsäure; ganz allgemein zeigen diese Rk. die zweibasischen Säuren mit 6 C-At., die sich von den Hexosen ableiten, ebenso ihre neutralen Ester, die einbasischen Säuren mit 5 C-At., die sich von den Pentosen ableiten, und ihre Lactone. Dagegen liefern die von den Hexosen sich ableitenden einbasischen Säuren Oxymethylderivate der Brenzschleimsäure oder Isobrenzschleimsäure. *Bromtriacetylarabinose*, $C_{11}H_{15}O_7Br$, aus Arabinose und Acetylbromid, Smp. 137°, harte Nadeln, unl. in kaltem W., wl. in kaltem A., $\alpha_D^{17} = -283{,}5°$. *Chlortriacetylarabinose*, $C_{11}H_{15}O_7Cl$, Smp. 148 bis 149°, $\alpha_D^{18} = -224{,}8°$. *Arabinosephenylhydrazon*, $C_{11}H_{16}O_4N_2$, Smp. 151°, sehr feine, farblose Nadeln, sehr wl. in W., A., Ä., Bzl., $\alpha_D^{17} = +7{,}94°$, zeigt anscheinend Multirotation. Aus der Untersuchung ergibt sich als Resultat, daß die Isobrenzschleimsäure eine schwache Säure ist, deren Acidität durch die Gruppierung C(OH)=CH bedingt ist. Ihre Konstitution wird durch die Formel

CO–C(OH)=CH–CH=CH
| ———————————— O (Ringschluss CO…O…CH)

ausgedrückt, die mit den Bildungsweisen und Eigenschaften übereinstimmt. *Schm.*

H. B. Hill und J. P. Sylvester. Über gewisse Sulfaminoderivate des Furfurans [1]). — Die Vff. wollten feststellen, ob in der Furfuranreihe Sulfinide darstellbar seien; es gelang ihnen mit Hilfe der üblichen Methoden nicht, diese Sulfinide zu erhalten. Die Methode der Oxydation von o-Methylsulfamiden zu Sulfiniden kann wegen der Empfindlichkeit des Furanringes hier nicht zur Anwendung kommen; die Behandlung der Chloride der 3 Ortho-β-sulfocarbonsäuren: β-Sulfo-δ-methylbrenzschleimsäure, β-Sulfo-δ-chlorbrenzschleimsäure, β-Sulfo-δ-brombrenzschleimsäure führte jedesmal zu Diamiden, welche durch Alkalien oder

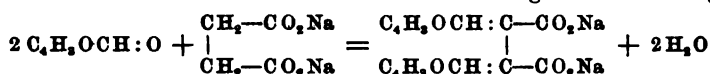
[1]) Amer. Chem. J. 32, 185—228.

$Ba(OH)_2$ in β-Sulfamidobrenzschleimsäuren übergehen, welch letztere durch keines der gebräuchlichen Mittel zur Sulfinidbildung veranlaßt werden konnten. *Experimenteller Teil. Derivate der δ-Methylbrenzschleimsäure.* β-Sulfo-δ-methylbrenzschleimsaures Kalium, $C_6H_4O_6SK_2 \cdot 2H_2O$, Prismen, sll. in W., verliert bei 130° sein Kristallwasser. Dieses trockene Salz liefert mit PCl_5 bei 160° und bei nachheriger Behandlung des Rk.-Prod. mit H_2O ein Dichlorid, das durch Eintragen in konz. NH_3 in der Kälte in das Diamid verwandelt wird: *β-Sulfamido-δ-methylbrenzschleimsäureamid*, $C_6H_8O_4N_2S$, Smp. 196 bis 197°, sll. in sd. W., wl. in kaltem. Lange, farblose Prismen. *β-Sulfamido-δ-methylbrenzschleimsäure*, $C_6H_7O_5NS$, Smp. 217 bis 218°, ll. in W. und A. Ba-Salz, $(C_6H_6O_5NS)_2Ba \cdot 3H_2O$, ll. in sd. W., wl. in kaltem; kuglige Massen feiner Nadeln. Ca-Salz, sll. in W. Pb-Salz, $(C_6H_5O_5NS)_2Pb$, Krusten langer, rasch verwitternder Nadeln, l. in sd., wl. in kaltem W., bildet leicht basische Salze. Ag-Salz, $C_6H_6O_5NSAg$, Krusten kleiner, dünner Prismen. K-Salz, $C_6H_6O_5NSK \cdot H_2O$, lange Prismen, die bei 125° ihr Kristallwasser verlieren, ll. in kaltem W. Bei der Einw. von Br-Dämpfen auf die kalte, wäss. Lsg. der Sulfamidomethylbrenzschleimsäure entsteht unter Abspaltung von CO_2 *β-Sulfamido-δ-methylbromfurfuran*, $C_5H_6O_3NSBr$, Smp. 123°, wl. in kaltem W., leichter l. in sd. W., schöne, große Nadeln, schwache Säure; mit einem Überschuß von Br lieferten die Salze der β-Sulfamido-δ-methylbrenzschleimsäure nicht β-Sulfamido-δ-methylfurfuran, sondern *Sulfoacetacrylsäure*, $CH_3CO{-}CH{=}C{<}^{COOH}_{SO_3H}$.

Derivate der δ-Monochlorbrenzschleimsäure. β-Sulfamido-δ-chlorbrenzschleimsäureamid, $C_5H_5O_4N_2SCl$. Darst. analog der δ-Methylverb. Smp. 212°, kurze, dicke Prismen (aus sd. W.), sehr wl. in kaltem, ll. in sd. W. und A. *β-Sulfamido-δ-chlorbrenzschleimsäure*, $C_5H_4O_5NSCl$. Smp. 194 bis 195°, ll. in kaltem, noch leichter l. in sd. W. Rechtwinklige Prismen. Ba-Salz, $(C_5H_3O_5NSCl)_2Ba \cdot 3H_2O$, dünne, feine Nadeln, wl. in kaltem, ll. in sd. W., bei 110° wasserfrei. Ca-Salz, $(C_5H_3O_5NSCl)_2Ca \cdot 6H_2O$ (?), rechtwinklige Prismen, sll. in W.; Zus. vielleicht $(C_5H_3O_5NSCl)_2Ca \cdot 5H_2O$. Pb-Salz, $(C_5H_3O_5NSCl)_2Pb \cdot H_2O$, wl. in kaltem W., leichter l. in sd., flache unregelmäßige Platten (aus W.), verliert bei 140° 1 Mol. H_2O. Ag-Salz, $C_5H_3O_5NSClAg$, rechtwinklige Prismen, wl. in kaltem W. K-Salz, $C_5H_3O_5NSClK$, rechtwinklige Prismen, ll. in W. *β-Sulfamido-αα-chlorbromfurfuran*, $C_4H_3O_3NSClBr$, Smp. 134 bis 135°, Krusten langer Nadeln (aus W.), wl. in kaltem, ll. in sd. W., sll. in kaltem A. Darst. analog der Methylverb. K-Salz, sll. in W., unregelmäßige Säulen (aus A.). Ag-Salz, kleine, feine Nadeln, fast unl. in sd. W. Die weitere Behandlung des β-Sulfamido-$\alpha\alpha$-chlorbromfurfurans führte, wie bei der weiter unten beschriebenen Dibromverb., zu *Sulfofumarsäure*. Derivate der *δ-Monobrombrenzschleimsäure. β-Sulfamino-δ-brombrenzschleimsäureamid*, $C_5H_5O_4N_2SBr$, Smp. 219 bis 220°, kleine, rechtwinklige Prismen, ll. in sd., wl. in kaltem W. Darst. ähnlich der Methylverb. *β-Sulfamino-δ-brombrenzschleimsäure*, $C_5H_4O_5NSBr$, Smp. 190 bis 191°, lange, dünne Prismen, sll. in A., ll. in W. Ba-Salz, $(C_5H_3O_5NSBr)_2Ba \cdot 3H_2O$, kugelige Massen feiner Nadeln, sll. in sd., wl. in kaltem W. Ca-Salz, sll. in W. Pb-Salz, $(C_5H_3O_5NSBr)_2Pb \cdot 2H_2O$, schiffchenförmige Kristalle, l. in heißem, wl. in kaltem W. Ag-Salz, $C_5H_3O_5NSBrAg \cdot 1^1/_2H_2O$, kurze,

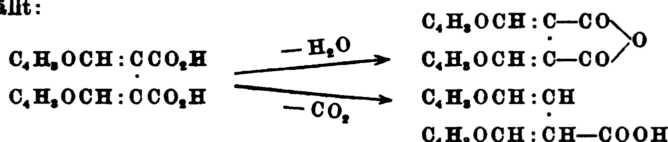
dicke Prismen, l. in sd., sehr wl. in kaltem W. K-Salz, $C_5H_3O_5NSBrK$. H_2O, rechtwinklige Prismen. *β-Sulfamino-α α-dibromfurfuran*, $C_4H_3O_3NSBr_2$, Smp. 153,5°, lange, dünne Prismen, ll. in A., l. in sd. Chlf. Darst. analog der Methylverb. K-Salz, Säulen (aus A.), sll. in W. Ag-Salz, unl. in W. *Schm.*

Arthur Walsh Titherley und James Frederick Spencer. Über die Kondensation von Furfurol mit bernsteinsaurem Natrium [1]). — Die Einw. von Furfurol auf bernsteinsaures Natrium bei Ggw. von Essigsäureanhydrid führt zu Difurfurylidenbernsteinsäureanhydrid (5 Proz. der Theorie), *α γ*-Difurfurylidenpropionsäure (5,5 Proz. der Theorie), Bernsteinsäureanhydrid und Furylacrylsäure. Daneben entsteht sehr viel Harz. Die Rk. verläuft im Sinne folgender Gleichungen:



$$2\,C_4H_3OCH:O + \begin{array}{l}CH_2—CO_2Na\\ |\\ CH_2—CO_2Na\end{array} = \begin{array}{l}C_4H_3OCH:C—CO_2Na\\ \qquad\quad |\\ C_4H_3OCH:C—CO_2Na\end{array} + 2H_2O$$

Das entstandene W. bildet mit Essigsäureanhydrid Essigsäure, die aus obigem Na-Salz die Säure in Freiheit setzt, die dann folgendermaßen zerfällt:



$$\begin{array}{l}C_4H_3OCH:CCO_2H\\ C_4H_3OCH:CCO_2H\end{array} \begin{array}{l}\xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l}C_4H_3OCH:C—CO\\ C_4H_3OCH:C—CO\end{array}\!\!>O\\ \xrightarrow[-CO_2]{} \begin{array}{l}C_4H_3OCH:CH\\ C_4H_3OCH:CH—COOH\end{array}\end{array}$$

Difurfurylidenbernsteinsäure, $C_{14}H_{10}O_6$, beim Smp. 185 bis 187° in das Anhydrid übergehend, gelblichweiß, ll. in A., Aceton, sll. in Eisessig, unl. in Chlf. *Difurfurylidenbernsteinsäureanhydrid*, $C_{14}H_8O_5$, Smp. 187°, orangefarbene Nadeln oder Prismen, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer verseifbar. *$\alpha\alpha_1\beta\beta_1$-Tetrabrom-s-difurfurylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{14}H_8O_5Br_4$, aus dem vorigen Körper durch Br in Chlf.-Lsg., Smp. 195 bis 196°. Gelbe Nädelchen (aus Bzl.). *α γ-Difurfuryliden-propionsäure (α-Furfurylidenfurylisocrotonsäure)*, $C_{13}H_{10}O_4$, Smp. 213°, gelbe Nadeln, unl. in W., ll. in Ä., A. und Bzl. Na-Salz. Ag-Salz, $C_{13}H_9O_4Ag$. *Schm.*

F. M. Litterscheid. Über die Einwirkung von Methylamin und Dimethylamin auf Furfurol [2]). — Vf. untersuchte, ob die Einw. von Furfurol auf Methylamin und Dimethylamin sich in ähnlicher Weise vollzöge, wie die Einw. von Formaldehyd auf primäre und sekundäre Amine; von den zwei Verbindungsreihen, die in letzterem Falle entstehen, nämlich den Amidoalkoholen, $CH_2(NHR)(OH)$ und $CH_2(NR_2)(OH)$, und den Methylenalkylaminen bzw. Methylenalkyldiaminen, $H_2C{=}NR$ bzw. $CH_2(NR_2)_2$, konnten nur die den letztgenannten entsprechenden Furfurolabkömmlinge isoliert werden, wenn auch die Möglichkeit vorhanden ist, daß sich Amidoalkohole als Zwischenprodd. bilden, da der anscheinend sehr unbeständige Furfurylmethylamidoalkohol bei der Einw. von Furfurol auf Methylamin in Ä. bei starker Abkühlung in Form seines Pt-Salzes isoliert werden konnte. I. Furfurol und Methylamin. Beide Körper wirken unter beträchtlicher Wärmeentw. aufeinander ein; es entsteht *Furfurylidenmethylamin*, C_6H_7ON, $Sdp._{25}$ 62

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 183—192. — [2]) Ann. Chem. **335**, 368—378.

bis 63°[1]). HCl-Salz, C_6H_7ONHCl. Pt-Doppelsalz, $2(C_6H_7ONHCl)PtCl_4 + H_2O$, Zersetzungsp. 128°. Au-Doppelsalz, $C_6H_7ONHClAuCl_3$, Smp. 130°. *Furfurylidenmethylaminmethyljodid*, $C_7H_{10}ONJ$. Pt-Doppelsalz des *Furfurylmethylamidoalkohols*, $(C_6H_9O_2N)_2\,2HClPtCl_4$. II. Furfurol und Dimethylamin wirken ebenfalls unter lebhafter Erwärmung aufeinander ein unter Bildung harziger Prodd.; man arbeitet deshalb am besten bei 0°. Die Isolierung der freien Base gelang nicht. Pt-Doppelsalz des *Furfurylidentetramethyldiamins*, $C_9H_{16}ON_2\,2HClPtCl_4$; *Furfurylidentetramethyldiamindimethyljodid*, $C_{11}H_{22}ON_2J_2$; *Furfurylidentetramethyldiamindimethylchlorid*, Au-Doppelsalz, $C_{11}H_{22}ON_2Cl_2, 2AuCl_3$, Smp. 174°. *Schm.*

B. Reinbold. Die Molisch-Udránszkysche α-Naphtolschwefelsäurereaktion[2]). — Die α-Naphtolschwefelsäurerk. auf *Furfurol* wird am besten folgendermaßen ausgeführt: 1 ccm der Furfurollsg. wird unter Kühlung mit 2 ccm konz. SO_4H_2 gemischt, dann eine Spur α-Naphtol oder 0,1 ccm einer 1%igen α-Naphtolnatriumlsg. zugefügt und auf 50 bis 70° erhitzt. In der gleichen Weise wird die Rk. auf Traubenzuckerlsg. angewandt, doch muß hier auf 135 bis 140° erhitzt werden. Der blaue Ton der Traubenzuckerrk. rührt von einer Verb. her, deren Bildung durch die Einw. von SO_4H_2 auf Traubenzucker hervorgerufen wird. Erhitzt man das Gemisch von SO_4H_2 und Traubenzucker 1 bis 1½ Stunden auf 80° und setzt dann erst α-Naphtol zu, so fällt die Furfurol- und Traubenzuckerrk. in der Farbe gleich aus. *Schm.*

W. Goodwin und B. Tollens. Über die Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids[3]). — Das mit Phloroglucin aus Furfurollsgg. und aus den Furfurol enthaltenden Salzsäuredestillaten von Pentosen und Pentosanen gefällte Phloroglucid hat die Formel $C_{11}H_8O_4$, seine Bildung entspricht der Gleichung:



$$\underset{\text{Furfurol}}{C_5H_4O_2} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} = \underset{\text{Phloroglucid}}{C_{11}H_8O_4} + H_2O$$

Für die Pentosanbestimmung ist die Zus. des *Furfurolphloroglucids* gleichgültig, da die Phloroglucidmengen, die aus Arabinose und Xylose entstehen und auf diese Pentosen und die Pentosane berechnet werden, durch den Versuch bestimmt und von etwaigen Formeln des Phloroglucids unabhängig sind. *Schm.*

H. J. H. Fenton und J. P. H. Millington. Eine Farbenreaktion auf Methylfurfural und seine Derivate[4]). — Wenn *Brommethylfurfural* mit Dimethylanilin und einem wasserentziehenden Mittel erhitzt wird, so wird eine intensiv blau gefärbte Verb. erhalten. Die Rk. ist sehr empfindlich; sie tritt ein bei Methylfurfural und seinen Halogensubstitutionsprodd., sowie bei Acetoxymethylfurfural, jedoch nicht bei den von Fenton und Gastling[5]) beschriebenen Kondensationsprodd. Die erhaltenen Farbstoffe sind lichtempfindlich. *Schm.*

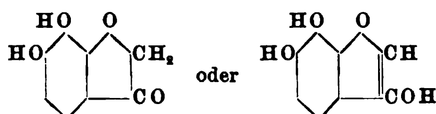
H. B. Hill und F. W. Russe. Über die optischen Isomeren der β-Dihydrofurfuran-αα'-dicarbonsäure[6]). — Die Zerlegung der racemischen β-Dihydrofurfuran-αα'-dicarbonsäure in ihre Komponenten gelingt

---

[1]) Ber. 35, 410. — [2]) Pflügers Arch. 103, 581—617; Ref. Chem. Centr. 75, II, 673. — [3]) Ber. 37, 315—319. — [4]) Chem. News 90, 182. — [5]) Chem. Soc. J. 75, 423; 79, 807; JB. f. 1899, S. 2176. — [6]) Ber. 37, 2538—2540.

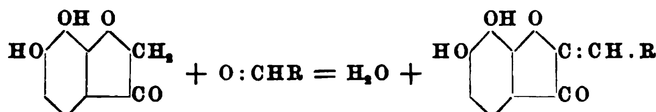
durch Darst. ihrer Cinchonin- und Strychninsalze. Das Cinchoninsalz der l-Säure ist in W. nur halb so l. wie das der d-Säure; beide lassen sich durch Kristallisation aus W. trennen; in der Mutterlauge verbleibt hauptsächlich das Salz der d-Säure, zur Reinigung wird dieses in das Strychninsalz übergeführt; das Strychninsalz der d-Säure ist etwas schwerer l. als das der l-Säure. Drehungsvermögen bei beiden Säuren gleich, aber entgegengesetzt. *d-Dihydrofurfuran-αα'-dicarbonsäure*, $C_6H_6O_5 + H_2O$; Ba-Salz, $C_6H_4O_5Ba + 1^1/_2 H_2O$; Pb-Salz, $C_6H_4O_5Pb + 2 H_2O$. *l-Dihydrofurfuran-αα'-dicarbonsäure*, $C_6H_6O_5 + H_2O$; Ba-Salz, $C_6H_4O_5Ba + 1^1/_2 H_2O$; Pb-Salz, $C_6H_4O_5Pb + 2 H_2O$. *Schm.*

W. Feuerstein und K. Brass. Über Dioxycumaranon [1]). — Nencki hat durch Kochen von Chlorgallacetophenon mit Kreide und W. das *Anhydroglycopyrogallol* dargestellt, welches mit *Dioxycumaranon* identisch ist. Vff. bereiten diesen Stoff nach Nenckis Vorschrift und finden, daß er bei 229° schm. (Nencki hat 224° angegeben.) Dem Dioxycumaranon kann eine der zwei isomeren Formeln



zukommen. Je nach der Art dieser Formel müßte eine Acetylverb. zwei oder drei Acetylreste enthalten. Da die Zahl der Acetylreste analytisch nicht nachzuweisen ist, wird die Chloracetylverb. dargestellt. Letztere erweist sich als *Dichloracetyldioxycumaranon*, $C_{12}H_8O_6Cl_2$, Blättchen, Smp. 168°; demnach kommt dem Dioxycumaranon die Dihydroxylformel zu, und seine Acetylverb. ist als *Diacetyldioxycumaranon*, $C_{12}H_{10}O_6$, Smp. 106°, aufzufassen. *Fro.*

W. Feuerstein und K. Brass. Kondensationsprodukte des Dioxycumaranons mit Aldehyden [2]). — Ebenso wie Cumaranon, Pseudoindoxyl, Indanon und Indandion wird auch *5,6-Dioxycumaranon* durch HCl mit Aldehyden zu Metallbeizfarbstoffen kondensiert:



So wurden dargestellt *4'-Dimethylamidobenzaldioxycumaranon*, $C_{17}H_{15}O_4N$, blauviolette Nädelchen aus Anisol, Smp. 281° (Friedländer und Löwy geben 203° an), dessen Diacetylverb. $C_{21}H_{19}O_6N$ bei 215° schm.; *4'-Nitrobenzaldioxycumaranon*, $C_{15}H_9O_6N$, goldbronzefarbene Nadeln, Smp. über 360°, dessen Diacetylverb. $C_{19}H_{14}O_8N$ bei 219° schm.; *3'-Nitrobenzaldioxycumaranon*, $C_{15}H_9O_6N$, Smp. 274° (Friedländer und Löwy geben 219 bis 221° an); *2'-Nitrobenzaldioxycumaranon*, $C_{15}H_9O_6N$, Smp. 278°; *4'-Dimethylamido-3'-nitrobenzaldioxycumaranon*, $C_{17}H_{14}O_6N_2$, Smp. über 250°, dessen Diacetylverb., $C_{21}H_{18}O_8N_2$, bei 212° schm.; *2'-Chlorbenzaldioxycumaranon*, $C_{15}H_9O_4Cl$, Smp. 253°; *4'-Methylbenzaldioxycumaranon*, $C_{16}H_{12}O_4$, Smp. 276°; *4'-Methoxybenzaldioxy-*

[1]) Ber. 37, 817—820. — [2]) Daselbst, S. 821—827.

cumaranon, $C_{16}H_{12}O_5$, Smp. 252°; *Cinnamylidendioxycumaranon*, $C_{17}H_{12}O_4$, Smp. 236°; *4'-Nitrocinnamylidendioxycumaranon*, $C_{17}H_{11}O_6N$, Smp. gegen 265°; *4'-Dimethylamidocinnamylidendioxycumaranon*, $C_{19}H_{17}O_6N$, Smp. 262°, dessen Diacetylverb. bei 206° schm. *Fro.*

Carl Schwalbe. Zur Kenntnis der Liebermannschen Thiophenreaktion [1]). — Die Reinbenzole des Handels, welche die Farbenfabriken zur Darst. reinsten Anilins verwenden, zeigen die Liebermannsche Rk. mit nitroser Schwefelsäure [2]) nicht. Sie enthalten jedoch *Thiophen*, wie sich mit Hilfe von Isatinschwefelsäure und der Dimrothschen Quecksilberprobe [3]) leicht nachweisen läßt. Vf. schließt aus dem mitgeteilten Befunde, daß zurzeit die Reinbenzole des Handels einen Fremdstoff enthalten müssen, der die Liebermannsche Rk. zu verhindern oder zu verdecken vermag. Da die Teerbenzole zur Zeit der Entdeckung des Thiophens (1883) obige Rk. gegeben haben, während dies heute nicht mehr der Fall ist, so muß die Art und Verarbeitung des Steinkohlenteers seit jener Zeit eine andere geworden sein. Vielleicht liegt in dem Umstande, daß in den 80er Jahren alles Bzl. aus dem Teer der Gasanstalten gewonnen wurde, während heutzutage vorwiegend Kokereibenzol verwandt wird, eine Erklärung der Erscheinung. *Schm.*

C. Liebermann und B. Pleus. Zur Thiophenreaktion mit Nitrose-Schwefelsäure [4]). — Die Vff. bestätigen die Beobachtung von Schwalbe [5]), daß die bisher untersuchten Handelsbenzole die Thiophenrk. von Liebermann mit Nitrose-Schwefelsäure nicht oder schlecht zeigen. Sie weisen nach, daß das Ausbleiben der Rk. darauf zurückzuführen ist, daß der Gehalt des untersuchten Handelsbenzols an Thiophen ein sehr geringer ist (0,0765 Proz.). An Mischungen von reinem Bzl. mit Thiophen wird gezeigt, daß die Liebermannsche Rk. nur bei einem Thiophengehalt bis 0,25 Proz. gute Resultate ergibt, bei einem Gehalt von 0,1 Proz. tritt sie erst nach 1 bis 2 Stunden ein. Die Beobachtung von Bauer, daß die Indopheninrk. nur mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure oder unter Zusatz von Oxydationsmitteln gelänge, können die Vff. nicht bestätigen. Die Rk. verläuft ohne Oxydation, wie sich aus den Analysen des gebildeten Indophenins ergibt. *Schm.*

F. W. Bauer. Zur Kenntnis der Indopheninreaktion [6]). — Die Indopheninrk. mit Hilfe von Isatin und konz. SO_4H_2 tritt nur ein bei Verwendung der gewöhnlichen, technischen, konz. Säure, bei Anwendung von chemisch reiner Schwefelsäure erst nach Zusatz von Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid oder Salpetersäure; ohne diese entsteht nur eine schwach gelblichgrüne, später grün werdende Färbung. *Schm.*

F. W. Bauer. Zur Kenntnis der Indopheninreaktion [7]). — Vf. betont gegenüber den entgegengesetzten Beobachtungen von Liebermann und Pleus [8]) die Richtigkeit seiner bereits referierten Beobachtungen [8]); er weist Storch gegenüber [9]), der das Ausbleiben der Rk. auf das Fehlen von Wärme zurückführt, nach, daß äußere Wärmezufuhr

[1]) Ber. 37, 324—325. — [2]) Ber. 20, 3231; JB. f. 1887, S. 2445. — [3]) Ber. 32, 759; JB. f. 1899, S. 2530; Ber. 35, 2035. — [4]) Ber. 37, 2461—2464. — [5]) Vgl. das vorige Referat. — [6]) Ber. 37, 1244—1245. — [7]) Daselbst, S. 3128—3130. — [8]) Vgl. die vorigen Referate. — [9]) Vgl. das folgende Referat.

ohne Einfluß auf Indopheninbildung ist, daß die Indopheninbildung dagegen auf Zusatz von Spuren von Oxydationsmitteln sofort eintritt. *Schm.*

Ludwig Storch. Zur Kenntnis der Indopheninreaktion [1]). — Vf. führt das auch von Bauer beobachtete [2]) Ausbleiben der Indopheninrk. bei Anwendung von Isatin und reiner Schwefelsäure auf ein Fehlen der nötigen Wärme zurück, da die Rk. gelingt, wenn man zu der Mischung von Bzl. und isatinhaltiger Schwefelsäure tropfenweise W. zufügt, oder die Mischung schwach erwärmt. *Schm.*

H. Oster. Über einige neue Indophenine [3]). — Im Gegensatz zu der Beobachtung von Bauer [4]), daß die Indopheninbildung an die Ggw. von Oxydationsmitteln geknüpft sei, zeigt Vf., daß die Indopheninbildung lediglich in einem Wasseraustritt aus den Komponenten besteht. Das Thiophten mit seinen beiden Thiophenresten bildet sowohl mit 1 wie mit 2 Moll. Isatin je ein Indophenin. In ähnlicher Weise wie Isatin kondensieren sich auch Phtalonimid und Phenanthrenchinon mit Thiophenen. Die Indophenine, welche entstehen, lösen sich alle mit blauer Farbe in konz. SO_4H_2, sind meist amorphe, blaue Pulver, nur die Monoisatinthiophtenverbb. sind kristallinische, graue Substanzen. *Nitroindophenin*, $C_{12}H_6O_3N_2S$, *Carbindophenin* aus Phtalonimid und Isatin, $C_{18}H_7O_2NS$, *Indophtenin* aus Thiophten und Isatin, $C_{14}H_7ONS_2$ = *Monoisatinindophtenin*; *Diisatinindophtenin*, $C_{22}H_{10}O_2N_2S_2$, *Monobromindophtenin* aus Monobromisatin und Thiophten, $C_{14}H_6NOS_2Br$, *Carbindophtenin* aus Phtalonimid und Thiophten, $C_{15}H_7O_2NS_2$, *Kondensationsprodukt aus Thiophten und Phenanthrenchinon*, $C_{20}H_{10}OS_2$, *Verbindung aus Thiophen und Phenanthrenchinon*, $C_{18}H_{10}OS$. *Schm.*

Pyrrolgruppe.

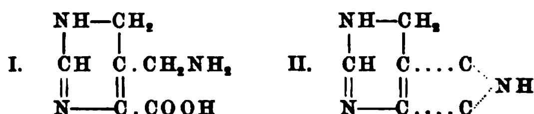
Giacomo Ciamician. Über die Entwickelung der Chemie des Pyrrols im letzten Vierteljahrhundert [5]). — Ein zusammenfassender Vortrag über die Chemie des *Pyrrols*, der sich im Auszug nicht wiedergeben läßt. *Lw.*

Carl Neuberg. Zur Kenntnis der Pyrrolreaktion [6]). — Vf. hat früher [7]) gezeigt, daß die Bildung von *Pyrrol* beim Glühen von Bernsteinsäure mit NH_4-Salzen und Zn-Staub, welche sich durch die Fichtenspanrk. nachweisen läßt, eine scharfe Methode zum Nachweis von Bernsteinsäure ist. Später wurde durch Untersuchungen des Vf. sowohl, wie anderer Forscher erkannt, daß die Bildung fichtenspanrötender Dämpfe bei den verschiedensten Stoffen beobachtet wird, wobei je nach den Bedingungen, unter denen die Rk. eintritt, vier Klassen von Verbb. zu unterscheiden sind. 1. N-haltige Substanzen, die in Lsg. oder unzers. Zustande in Dampfform *direkt* die Pyrrolprobe geben (Pyrrol, Indol, Carbazol). — 2. N-haltige Substanzen, die direkt beim

---

[1]) Ber. 37, 1961. — [2]) Vgl. die vorigen Referate. — [3]) Ber. 37, 3348—3352. — [4]) Vgl. die vorigen Referate. — [5]) Ber. 37, 4200—4257. — [6]) Festschrift f. Ernst Salkowsky, S. 271—278; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1435—1437. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. 31, 574 (1901).

Glühen unter Zers. durch eine pyrogene Rk. fichtenspanrötende Dämpfe entwickeln (hierher gehören gewisse Aminosäuren und NH_4-Salze, z. B. Glutaminsäure, Taurin usw.). — 3. N-haltige Substanzen, die beim Glühen und durch gleichzeitige Reduktion durch Zn-Staub „Pyrrol" liefern (hierher gehören die N-haltigen Derivate des Zuckers, sämtliche Monoaminosäuren, die NH_4-Salze der Weinsäure, Gluconsäure und bemerkenswerterweise auch der Oxal- und Malonsäure). — 4. O-haltige neutrale Verbb., die beim Erhitzen mit NH_4-Salzen in Pyrrole übergehen, z. B. die Diketone. In einer Tabelle werden die wichtigsten Vertreter dieser vier Klassen zusammengestellt. Diese Erfahrungen mahnen zur Vorsicht, wenn man auf Grund der Pyrrolrk. Schlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Atomgruppierungen zieht. So schreibt z. B. Fränkel[1]) dem Histidin die Formel I zu, weil es beim Glühen mit CaO die Pyrrolrk. gibt, deren Zustandekommen er durch die Formel II erklärt.



Nun gibt aber der Pyrimidinring allein beim Glühen mit CaO eine fichtenspanrötende Substanz, so daß sich aus dieser Rk. auf die Seitenkette gar kein Schluß ziehen läßt. Zur Bestimmung der *Bernsteinsäure* in physiologischen Prodd. ist die Rk. geeignet, weil unter den Bedingungen, unter denen sie abgeschieden wird, kaum eine andere Substanz als die Bernsteinsäure entstehen kann. *Lw.*

Amé Pictet. Über pyrogene Umlagerungen in der Pyrrolreihe[2]). Ciamician und Magnaghi[3]) zeigten, daß das N-Acetylpyrrol durch Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 250 bis 280° sich in C-Acetylpyrrol (wie sich später erwies, in α-Acetylpyrrol) verwandelt. Eine analoge Rk. beobachteten P. Crépieux und Pictet[4]) beim N-Phenyl- und N-Pyridylpyrrol. Vf. dehnte jetzt seine Untersuchungen auf andere Verbb. aus. Das *N-Methylpyrrol*, $Sdp._{720}$ 112 bis 112,5° (korr.), gibt beim Destillieren durch ein schwach glühendes Rohr *C-Methylpyrrol*, $Sdp._{717}$ 144,5 bis 145,5°, welches mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, Smp. 86°, ebenso eine Cinnamoylverb., Smp. 194°, gibt, also als α-Methylpyrrol anzusehen ist. Ein Teil des N-Methylpyrrols verwandelt sich beim Destillieren in Pyridin, wie das schon früher von Dennstedt und Zimmermann[5]) beobachtet wurde. *N-o-Tolylpyrrol*, $C_{11}H_{11}N$, Sdp. 246°, gibt beim Destillieren *α-o-Tolylpyrrol*, Sdp. 284°. *N-p-Tolylpyrrol*, Smp. 82°, $Sdp._{728,5}$ 252°, liefert *α-p-Tolylpyrrol*, Smp. 153°, Sdp. 294. *N-β-Naphtylpyrrol*, $C_{14}H_{11}N$, Smp. 107°, Sdp. über 360°, gibt *α-β-Naphtylpyrrol*, Smp. 155°. *N-α-Naphtylpyrrol*, Smp. 42°, Sdp. über 360°, zers. sich vollständig bei der Dest. *N-Benzoylpyrrol*, $C_{11}H_9NO$, $Sdp._{715}$ 276° (korr.), geht beim Destillieren in *α-Benzoylpyrrol*, Smp. 77°, über, dessen *Oxim*, $C_{11}H_{10}N_2O$, Smp. 147° hat. *Lw.*

[1]) Monatsh. Chem. 24, 229; JB. f. 1903, S. 1056. — [2]) Ber. 37, 2792—2797. — [3]) Ber. 18, 1828; JB. f. 1885, S. 797. — [4]) Ber. 28, 1904; JB. f. 1895, S. 2235. — [5]) Ber. 19, 2199; JB. f. 1886, S. 743 ff.

G. Plancher und F. Cattadori. Über die Oxydation des Pyrrols zu Maleïnimid [1]). — Vff. oxydieren Pyrrol mit Beckmannschem Gemisch und schütteln die Fl. mit Ä. aus. Kristallisation aus Essigester ergibt *Maleïnimid*, $C_4H_3NO_2$, weiße Kristalle, Smp. 93°, l. in A., W., Ä., unl. in P.Ä., gibt mit ammoniakalischem $AgNO_3$ eine kristallinische Fällung und mit Bromwasser im Licht *Dibrommaleïnimid* vom Smp. 226°. *Ba.*

G. Mazzara und A. Borgo. Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Pyrrol [2]). — Vff. stellen *Trichlorpyrrol* durch Einw. von überschüssigem Sulfurylchlorid auf Pyrrol dar. Durch Oxydation des entsprechenden Methylesters mit rauchender HNO_3 bei tiefer Temperatur wurde der Ester des Monochlormaleïnimids erhalten; daraus geht hervor, daß im Trichlorpyrrol 2 Cl-Atome dem N benachbart sind. — *Trichlorpyrrol*, gelbes Öl. — *Trichlormethylpyrrol*, $C_4HCl_3.NCH_3$, flüssig. — *Monochlormaleïnmethylimid*, $C_5H_4O_2NCl$, weiße Blättchen, Smp. 79°. — *Methyltetrachlorpyrrol*, $C_5H_3NCl_4$, weiße Nadeln vom Smp. 118 bis 119°. — *Dichlormaleïnmethylimid*, $C_5H_3O_2NCl_2$, weiße Blättchen, Smp. 86°. *Ba.*

G. Mazzara und A. Borgo. Neue Untersuchungen über das Trichlorpyrrol [3]). — *Trichlorpyrrol* wird aus Pyrrol und SO_2Cl_2 dargestellt und zur Reinigung mit Wasserdampf bei 10 cm Druck und Abschluß von Licht destilliert. Durch Oxydation mit HNO_3 wird das Prod. in *Monochlormaleïnimid* vom Smp. 130° übergeführt. Zur Darst. des Trichlorpyrrols ist ein Überschuß von SO_2Cl_2 wünschenswert und Ausschluß jeder Feuchtigkeit erforderlich. *Ba.*

G. Mazzara und A. Borgo. Die Einwirkung von Brom auf Trichlorpyrrol [4]). (7. Mitteilung.) — 5 g Pyrrol werden in 125 g absolutem Ä. gelöst, dazu 32 g $SOCl_2$ hinzugefügt; der Ä. wird abgedampft, der Rückstand in konz. Essigsäure gelöst und mit 18 g Br behandelt. Das entstehende, aus Bzl. umkristallisierte Prod. ist *Chlorbrommaleïnimid*,
———NH———┐
CO.CCl.CBr.CO, hellgelb, Smp. 196°. Als Zwischenprod. nehmen Vff. C_4Cl_3BrNBr an, das durch Hydrolyse in das Imid übergeht. *Fu.*

G. Mazzara. Einwirkung von Sulfurylchlorid und Brom auf Pyrrol [5]). (8. Mitteilung). — Vf. stellt das *Trichlormonobrompyrrol*, C_4HNCl_3Br, aus Pyrrol, SO_2Cl_2 und Br in absolut äth. Lsg. in der Kälte dar. Es kristallisiert aus P.Ä. in langen, monoklinen Prismen, die lichtempfindlich sind, sich bei 105° bräunen und bei 115° unter Zers. schmelzen. Mit rauchender HNO_3 wird *Chlorbrommaleïnimid* erhalten. *Ba.*

G. Mazzara. Methylbromtrichlorpyrrol und Chlorbrommaleïnmethylimid [6]). — *Methylmonobromtrichlorpyrrol*, $C_4NCl_3Br.CH_3$, entsteht durch Einw. von Brom auf *Methyltrichlorpyrrol*, aus A. in langen, weißen Nadeln vom Smp. 120°, wird von verd. KOH nicht gelöst, l. in H_2SO_4. Durch Oxydation mit rauchender HNO_3 entsteht *Chlorbrom-*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 13, I, 489—492. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, I, 253—262. — [3]) Daselbst, S. 414—420. — [4]) Daselbst 34, II, 125—128. — [5]) Daselbst, S. 178—184. — [6]) Daselbst 34, I, 482—491.

maleïnmethylimid, $C_5H_3O_2NClBr$, Smp. 103°. *Dichlormaleïnmethylimid*, $C_5H_3O_2NCl_2$, durch Einw. von Br auf Methyltetrachlorpyrrol. *Ba.*

F. Angelico und E. Calvello. Über einige Umformungen der Nitrosopyrrole [1]). — Vff. führen aliphatische Substitutionsprodd. der Pyrrole in ihre Nitrosoderivate über, indem sie dieselben mit Amylnitrit bei Ggw. von Na-Äthylat behandeln. Die freien Isonitrosopyrrole sind sehr unbeständig und lagern sich in die wahren Nitrosoderivate um. Durch Einw. von Hydroxylamin auf β-Nitrosodimethylpyrrol entsteht ein Trioxim von der Formel: $CH_3-C(NOH)-C(NOH)-CH_2-C(NOH)-CH_3$. Aus diesem Körper werden durch Einw. von H_2SO_4 verschiedene Derivate erhalten. — Experimenteller Teil: *β-Nitrosodimethylpyrrol*, $C_6H_7ON_2Na$ (I). Es konnte nicht in das freie Nitrosoderivat übergeführt werden. — *Symmetrisches β-Nitrosodimethylpyrrol* (II), schöne, goldgelbe Nadeln. Hiervon wurde ebenfalls nur die Na-Verb. erhalten. — *Trioxim*, $C_6H_{11}O_3N_3$, weiße Kristalle aus A., Smp. 159°. — *Benzoylderivat*, $C_{27}H_{23}O_6N_3$, aus Bzl. weißes Pulver, zers. sich bei 180°. — *Verb.* $C_6H_8N_2O_2$, aus dem Oxim durch gelinde Einw. von H_2SO_4; aus P.Ä. glänzende Nadeln, Smp. 117°. — *Benzoylderivat*, $C_{13}H_{12}N_2O_3$, aus Bzl. in kleinen Kristallen, Smp. 180 bis 181°. — *Verb.* $C_{13}H_{13}N_3O_3$, gebildet mit Phenylisocyanat, feine Nadeln, Smp. 178 bis 180°. — Die Verb. vom Smp. 117° liefert durch weitere Einw. von H_2SO_4 die *Verb.* $C_6H_7NO_2$ (III), Smp. etwa 22°, Sdp. 177°. — *P-Nitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{12}N_4O_3$, aus der vorigen Verb. mit Nitrophenylhydrazin, glänzende, goldgelbe Nadeln, Smp. 235°.

```
        I.                         II.                          III.
CH3.C════C:NONa          CH════C:NONa          CH3—CO—C—CH=C—CH3
    |    |               |     |                       ||      |
  HC     C.CH3      CH3.C      C.CH3                   N———————O
     \  //                \  //
      N                     N
```

Ba.

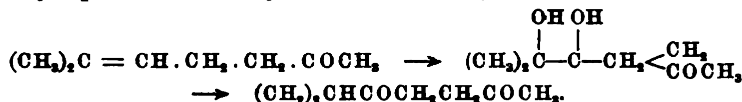
L. A. Tschugaeff und N. A. Schlesinger. Der Versuch einer Synthese von Hämopyrrol (vorläufige Mitteilung [2]). — Die Untersuchungen von Nencki und seinen Mitarbeitern [3]) haben bewiesen, daß sowohl im Hämoglobin als auch im Chlorophyll der Pyrrolring enthalten ist, der unter gewissen Bedingungen in Form des *Hämopyrrols*, $C_8H_{13}N$, abgespalten wird. Diese Arbeiten, sowie die von Küster [4]), berechtigen zur Annahme, daß dem Hämopyrrol die Struktur (I.) zukommt. Vff. untersuchten daher einige Pyrrolderivate der Zus. $C_8H_{13}N$, um sie mit dem Hämopyrrol zu vergleichen. Sie studierten zuerst das schon von Tiemann und Semmler [5]) dargestellte Derivat der Formel II.

```
                                                 CH3
                   CH3.C=CH                CH=C<
I.                     |     >NH      II.  |      >NH
     CH3.CH2.CH2.C=CH                      CH=C<
                                                 CH<CH3
                                                    CH3
```

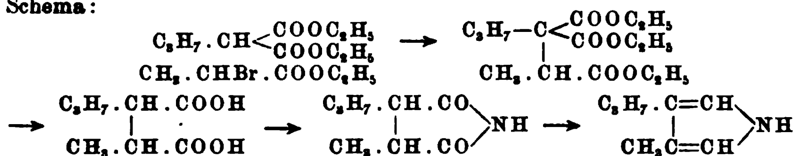
Während diese Forscher vom Thujon ausgingen, das sie zum Ausgangsmaterial für diesen Körper, zu dem Diketon $CH_3.CO.CH_2.CH_2$

[1]) Gazz. chim. ital. 34, I, 38—50. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1258—1268. — [3]) Arch. f. biol. Wissensch., 5, 304; 9, 371, 378. — [4]) Ber. 35, 2948. — [5]) Ber. 30, 429; JB. f. 1897, S. 2277.

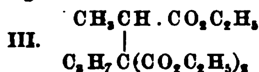
$.COCH(CH_3)_4$, oxydierten, erhielten die Vff. dieses Diketon aus dem Methylheptenon durch Oxydation mit $KMnO_4$ nach dem Schema

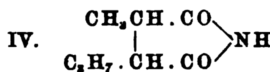


Das aus dem Diketon und NH_3 dargestellte *α,α-Methylisopropylpyrrol*, Sdp.$_{13}$ 83°, d_4^0 0,9269, $d_4^{20,8}$ 0,9108, $n_D^{16,8}$ 1,4998, gibt mit $HgCl_2$ ein Hg-Salz, $(C_8H_{12}N)_2Hg.4HgCl_2$, amorphes Pulver, das dem entsprechenden Salz des Hämopyrrols analog ist. Die Base unterscheidet sich aber vom Hämopyrrol dadurch, daß ihre Lsg. beim Stehen an der Luft keine rosa Färbung annimmt und keine Urobilinrk. gibt. Ebenso liefert sie kein kristallisierendes *Pikrat*. Vff. versuchten nun, das Hämopyrrol selbst, das β,β-Methylpropylpyrrol, zu erhalten, indem sie vom Propylmalonester und Brompropionester ausgingen, nach folgendem Schema:



Sie erhielten tatsächlich den *Tricarbonsäureester* (III), Sdp. 276 bis 282°, und aus ihm durch Verseifung (am besten durch KOH) die noch unbekannte *Methylpropylbernsteinsäure*, Smp. 156 bis 157°, die ein *Na-*, *K-*, *NH_4-*, *Cu-*, *Fe-*, *Ur-* und *Ag-Salz*, $C_7H_{12}(COOAg)_2$, gibt. Aus dem NH_4-Salz wurde das *Imid* (IV), Smp. 51 bis 53°, Sdp.$_{20}$ 167 bis 168°, dargestellt.



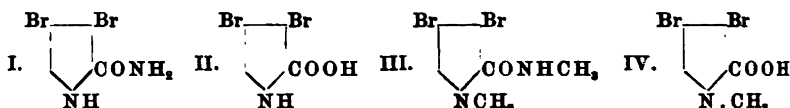


Die Reduktion zum erwarteten Pyrrolderivat konnte mittels Zn-Staubdest. nicht ausgeführt werden, weil das eine sehr verlustreiche Operation ist. Besser gelang es, das Imid beim Erwärmen mit P_2S_5 zu reduzieren, wobei aber nur qualitativ die Bildung eines Pyrrolderivats durch die Fichtenspanrk. und die Rk. mit HCl und Vanillin nachgewiesen werden konnte. Die Untersuchung wird fortgesetzt, um mehr Material herbeizuschaffen. *Lw.*

Eug. Khotinsky und Amé Pictet. Über Bromderivate der Pyrrol-α-carbonsäure und der N-Methylpyrrol-α-carbonsäure [1]). — Wie Pictet und Crépieux [2]) bei der Reduktion des Nicotyrins zu inaktivem Nicotin fanden, wird die Hydrierung des Pyrrolkerns durch die vorherige Einführung von Halogen erleichtert. Wird ein H-Atom des Nicotyrins durch *J* ersetzt, so läßt sich schon durch Behandlung mit *Sn* und *HCl* das Dihydronicotyrin erhalten, und wenn dieses wieder bromiert wird, entsteht bei weiterer Anwendung von *Sn* und *HCl* das Tetrahydronicotyrin. Vff. untersuchten nun, ob man nicht nach sofortiger Einführung von zwei Halogenatomen in das Mol. der Pyrrole

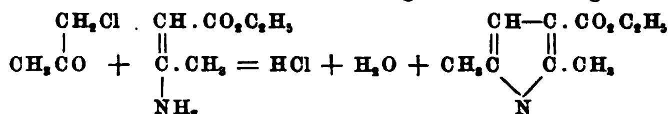
[1]) Ber. 37, 2798—2802. — [2]) Ber. 31, 2018; JB. f. 1898, S. 2422.

direkt durch gelinde Reduktionsmittel Tetrahydroderivate erhalten kann. Sie fanden nun, daß bei der Einführung von Halogen in das Mol. des Pyrrols und seiner N-Derivate es sehr schwer ist, bei der gewünschten Zahl der einzuführenden Halogenatome stehen zu bleiben, wohl aber gelingt das bei den Carbonsäuren des Pyrrols und ihren Derivaten. Sie hofften aus den bromierten Säuren CO_2 leicht abspalten zu können, es erwies sich aber, daß kochendes H_2O auf sie nicht einwirkt und daß sie sich beim Erhitzen, ohne zu schm., zers. und nur unerquickliche Prodd. zurücklassen. Es wurden folgende Verbb. dargestellt. *Dibrompyrrol-α-carbonsäureamid* (I.), Smp. 145 bis 146° (aus Essigsäure kristallisiert es mit 1 Mol. Essigsäure, aus W. mit einem Mol. H_2O). *Dibrompyrrol-α-carbonsäure* (II.), Smp. 110° (mit 1 Mol. Kristallw.), 158° (wasserfrei). *Dibrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid*, (III.), Smp. 137°. *Dibrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure*, (IV.), zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.

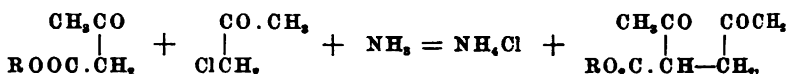


Monobrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid, $C_7H_9BrN_2O$, Smp. 112°. *Monobrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure*, $C_6H_6BrNO_2$, zers. sich, ohne zu schm. *Tribrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid*, $C_7H_7Br_3N_2O$, Smp. 176°. *Tribrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure*, $C_6H_4Br_3NO_2$, zers. sich, ohne zu schm. *Lw.*

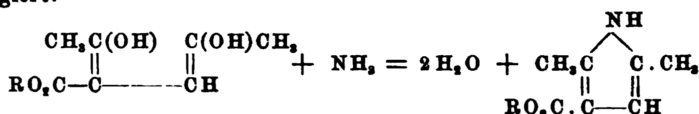
G. Korschun. Synthese des Methylesters der 2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure[1]). — Hantzsch[2]) stellte aus Chloraceton, Acetessigester und NH_3 den *2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäureester* dar. Vf. erhielt analog den Methylester, $C_4H_{11}NO_2$, Smp. 119,5°, Sdp.$_{15}$ 170°, indem er Methylacetessigester verwendete. Hantzsch erklärte den Prozeß durch die Annahme, daß NH_3 mit Acetessigester Amidocrotonsäureester bildet, der dann mit Chloraceton folgendermaßen reagiert:



Vf. nimmt die Möglichkeit an, daß sich zuerst Diacetylpropionsäureester nach der Rk. bildet:



welches dann in der tautomeren Form mit NH_3 nach der Gleichung reagiert:



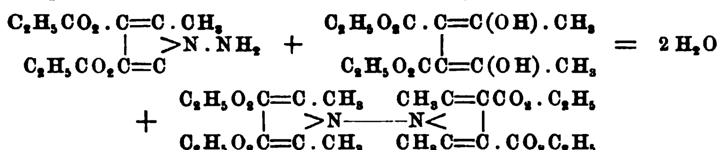
[1]) Ber. 37, 2196—2197; vgl. JB. f. 1903, S. 1635. — [2]) Ber. 23, 1474; JB. f. 1890, S. 936.

Diese Annahme ist deswegen wahrscheinlicher, weil Aminocrotonsäureester und Chloraceton direkt keinen Dimethylpyrrolcarbonsäureester bilden. *Lw.*

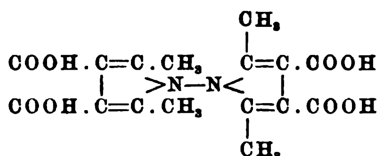
Carl Bülow und Constantin Sautermeister. Über den N-Amido-2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureester als Muttersubstanz für die Darstellung von N-Bis-[Pyrrolderivaten][1]). — G. Korschun[2]) hat bei Einw. von N_2H_4 auf Diacetopropionsäureester neben der 3, 6-Dimethyl-4, 5-dihydropyridazin-4-monocarbonsäure eine Säure erhalten, die er für N-Bis-[2, 5-Dimethylpyrrol-3-(4-)monocarbonsäure]



hält, die er aber nicht genügend untersuchen konnte. Die Vff. halten diese Annahme für berechtigt, weil es ihnen gelang, aus dem N-Amido-2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureester und Diacetbernsteinsäureester ein Dispyrrol zu erhalten nach der Gleichung:



N-Bis-[2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureester], Smp. 126 bis 127°. Derselbe Körper läßt sich auch direkt aus 1 Mol. N_2H_4 und 2 Moll. Diacetbernsteinsäureester erhalten. Aus der essigsauren Lsg. der Mutterlauge des Dispyrrols scheidet sich ein Öl ab, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Durch alkoh. KOH wird der Ester zur *N-Bis-[2, 5-Dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäure]*,



Smp. und Zersp. über 290°, verseift. Sie kristallisiert mit 1 Mol. H_2O, das beim 3 stündigen Erhitzen auf 80 bis 92° weggeht. Wie andere Di-Pyrrol- und -Pyrrolcarbonsäuren läßt sie sich nicht scharf austitrieren. *Lw.*

Emil Fischer und Umetaro Suzuki. Synthese von Polypeptiden. III. Derivate der α-Pyrrolidincarbonsäure[3]). — Nach Willstätter[4]) wird die α, δ-Dibromvaleriansäure durch NH_3 in α-Pyrrolidincarbonsäure verwandelt. Vff. verwenden diese Rk. dazu, um das Radikal der Pyrrolidincarbonsäure, die sie zur Abkürzung „Prolin" nennen, mit anderen Aminosäuren zu Polypeptiden zu vereinigen. Bei der Einw. von Alanin auf das Chlorid der α, δ-Dibromvaleriansäure entsteht, wie

---

[1]) Ber. 37, 2697—2702; vgl. JB. f. 1903, S. 1635. — [2]) Ber. 37, 2183; dieser JB., S. 967 f. — [3]) Ber. 37, 2842—2848; vgl. JB. f. 1903, S. 1031 ff. u. 1913. — [4]) Ber. 33, 1160.

die Vff. gefunden haben, das *α, δ-Dibromvalerylalanin*, $BrCH_2.CH_2.CH_2CHBr.CO.NH.CH(COOH).CH_3$, beginnt gegen 110° zu sintern und schm. zwischen 113 bis 116° (möglicherweise ein Gemisch von 2 Isomeren). Bei der Einw. von NH_3 verwandelt sich dieses in das *Dipeptid, Prolylalanin,*

$$\underbrace{CH_2-CH_2.CH_2.CH}_{NH}.CONH.CH<^{COOH}_{CH_3}$$

schm. zwischen 225 bis 230° (korr.) unter starkem Aufschäumen, wobei es H_2O verliert und in das *Prolylalaninanhydrid,*

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2\diagdown \\ |\qquad\qquad\quad N-CO\diagdown \\ CH_2-CH\diagup\qquad\qquad\quad CH.CH_3 \\ \qquad\qquad\diagdown CO-NH\diagup \end{array}$$

Smp. (nicht ganz konstant) 126 bis 129° (korr.), übergeht. Außer diesen Verbb. beschreiben noch die Vff. die *α, δ-Dibromvaleriansäure*, $CH_2Br.CH_2.CH_2.CHBr.COOH$, $Sdp._{13-15}$ 171 bis 174°, das *α, δ-Dibromvalerylchlorid*, $CH_2Br.CH_2.CH_2.CHBr.COCl$, $Sdp._{13-15}$ 122 bis 127°, das *Cu-Salz des Prolylalanins* und das *Prolinkupfer*, $(C_5H_8NO_2)_2Cu + 2H_2O$. Die Neigung zur Bildung des Pyrrolidinringes muß bei der Einw. von NH_3 auf die Derivate der α, δ-Dibromvaleriansäure sehr groß sein, denn das Ornithinderivat, $CH_2(NH_2).(CH_2)_2.CH(NH_2).CONH.CH(COOH)CH_3$, ließ sich nicht erhalten. Diese neue Synthese wird voraussichtlich die Einführung des Radikals der Pyrrolidincarbonsäure in zahlreiche Polypeptide gestatten. *Lw.*

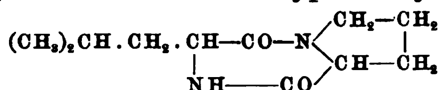
Emil Fischer und Emil Abderhalden. Synthese von Polypeptiden. V. Derivate des Prolins (α-Pyrrolidincarbonsäure[1]). — Da das Prolin (α-Pyrrolidincarbonsäure) die einzige Iminobase unter den Aminosäuren ist, welche bisher in den Proteïnen gefunden wurde, so glaubten die Vff., daß diese Verschiedenheit der Struktur ein Hindernis für die Anwendung der neuen Polypeptidsynthese sein würde. Sie untersuchten daher die folgenden Verbb., welche sie vom Gegenteil überzeugten. Aus d-Prolin und α-Bromisocapronylchlorid entsteht das *i-α-Bromisocapronylprolin*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CO.NC_4H_7.COOH$, Smp. 159,5 bis 163° (korr.) ohne Zers. Daneben bildet sich ein sirupartiger Körper, der wahrscheinlich eine stereoisomere Verb. ist. Ebenso wie das d-Prolin reagiert mit dem Bromisocapronylchlorid das l-Prolin, doch schm. das aus ihnen entstehende Präparat etwas niedriger, bei 154 bis 158°. Aus Bromisocapronylprolin und NH_3 bildet sich das *i-Leucylprolin,*

$$(CH_3)_2CH.CH_2.\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}.CO.N<\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ \qquad\quad |\\ CH-CH_2\\ |\\ COOH\end{array}$$

Smp. 116 bis 119° (korr.). Es unterscheidet sich von den bisher bekannten Dipeptiden dadurch, daß seine wäss. Lsg. beim Kochen mit CuO oder $CuCo_3$ nicht blau wird, d. h., daß sich wahrscheinlich kein

[1]) Ber. 37, 3071—3075.

Cu-Salz bildet. Beim Erhitzen dieses Dipeptids im Ölbad auf 145° verliert es H_2O, und es entsteht das *Leucylprolinanhydrid*,



Smp. 117 bis 121° (korr.). *Lw.*

Indol-, Carbazolgruppe.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Indol. [D. R.-P. Nr. 152683] [1]). — *Indol* entsteht, wenn organische Substanzen, welche die Gruppe R.N.CH_2.CO enthalten (z. B. Phenylglycin, dessen o-Carbonsäure, deren Salze, Ester, Anilide, Amide, Anhydride), mit Hydroxyden oder Oxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle allein oder im Gemenge miteinander, oder im Gemenge mit wasserzersetzenden anorganischen Stoffen behandelt werden. Reduzierende Mittel erhöhen die Ausbeute an Indol ebenso wie steigende Temperaturen; doch geht man nicht höher als 300°. Es bildet sich ein Alkalisalz des Indols, welches in der Schmelze verbleibt und aus welchem man das Indol nach der Oxydation der Indoxylverbb. zu Indigofarbstoff gewinnen kann. *Sd.*

D. Vorländer und O. Apelt. Darstellung von Indol aus Indoxyl [2]). — Da das Indol noch immer ein schwer zugänglicher Körper ist, weisen die Vff. darauf hin, daß man es in guter Ausbeute durch Reduktion von Indoxyl oder Indoxylsäure in alkalischer Lsg. erhalten kann. Die Reduktion läßt sich ausführen, indem man eine wäss. Lsg. von Indoxylsäure-Natronschmelze [3]) unter Luftabschluß zum Sieden erhitzt, auf 60 bis 70° abkühlt, dann Na-Amalgam einträgt, bis eine Probe sich an der Luft nicht mehr blau färbt, und dann das gebildete Indol in einem CO_2-Strom mit Wasserdampf abtreibt. Man kann aber auch ebenso leicht die kochende, mit KOH verd. Lsg. der Indoxylsäureschmelze durch Zn-Staub red. Auf diese Weise wurde auch aus der N-Methylindoxylsäure das ölige N-Methylindoxyl erhalten. *Lw.*

F. Angelico und G. Velardi. Über das Nitroindol [4]). — Vff. nitrieren Indol nach einem früher auf Pyrrol mit Erfolg angewendeten Verfahren, nämlich unter Anwendung von Na, Äthylnitrat und einigen Tropfen A. Es wird hierbei in äth. Lsg. gearbeitet. Daß bei dieser Rk. wahre Nitroprodd. entstehen, wird durch weitere Nitrierung zu einem bekannten Dinitroderivat des Indols und durch Überführung in Nitroindolcarbonsäure mittels $KMnO_4$ bewiesen. — *β-Nitroindol*, $C_8H_6N_2O_2$, aus Bzl. gelbliche Nadeln, Smp. 210°. — *Äthylester*, $C_8H_5N_2O_2.(C_2H_5)$, aus Nitroindol und Jodäthyl in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na; aus P.Ä. dünne Nadeln, Smp. 102°. — *β-Nitromethylindol*, $C_9H_8N_2O_2$, aus Methylketol, Na, Äthylnitrat, einigen Tropfen A. in äth. Lsg., gelbe Schuppen mit violettem Metallreflex; aus A. Smp. 248° unter Zers. — *Äthylester*, $C_9H_7N_2O_2(C_2H_5)$, rotbraune Nadeln aus A., Smp. 125°. —

[1]) Patentbl. **25**, 1159. — [2]) Ber. **37**, 1134—1135. — [3]) Ber. **35**, 1702. — [4]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 57—66; Accad. dei Lincei Rend. **13**, I, 241—244.

Bromderivat des Nitromethylindols, $C_9H_5Br_3N_2O_2$, aus Xylol rötliche Kriställchen, Smp. 290°. — *Bromderivat des Esters*, $C_{11}H_{10}N_2O_2Br_2$, aus A. rötliche Blättchen, Smp. 203°. — *Dinitromethylindol*, $C_9H_7N_3O_4$, dünne gelbe Nadeln aus A., welche sich gegen 260° zers. — *Nitroindolcarbonsäure*, $C_9H_6N_2O_4$, aus W. oder Xylol gelbe Blättchen, welche bei 230° unter Zers. schmelzen. *Ba.*

Martin Freund. Über Indolfarbstoffe [1]). — Vf. weist darauf hin, daß einige der von Renz und Loew [2]) durch Kondensation von Aldehyden (1 Mol.) mit *Methylketol* (2 Moll.) erhaltenen Verbb. schon früher von ihm in Gemeinschaft mit G. Lebach [3]) dargestellt worden sind. Letzterer hat inzwischen noch die folgenden Verbb. erhalten. *Jodmethyl des p-Dimethylamidobenzylidenmonomethylketols*, $J(CH_3)_3N.C_6H_4.CH.(C_9H_8N)_2$ [4]), Smp. 181 bis 182°; *o-Oxybenzylidendimethylketol*, $(OH)C_6H_4.CH.(C_9H_8N)_2$, Smp. 230 bis 231°; *o-Oxybenzylidenmonomethylketolchlorhydrat*, $(OH)C_6H_4.CH.(C_9H_7N)HCl$, Smp. 202°; *o-Nitrobenzylidendi-N-äthylmethylketol*, $NO_2.C_6H_4.CH(C_9H_7N.C_2H_5)_2$, Smp. 220 bis 221°; *o-Oxybenzylidendi-N-äthylmethylketol*, $(OH)C_6H_4.CH.(C_9H_7N.C_2H_5)_2$, Smp. 229°; *o-Chlor-p-dimethylamidobenzylidendi-N-äthylmethylketol*, $Cl.(CH_3)_2N.C_6H_3.CH.(C_9H_7N.C_2H_5)_2$, Smp. 219°; *Valerylendimethylketol*, $C_4H_9.CH.(C_9H_8N)_2$, Smp. 157°; *Piperonylendimethylketol*, $(CH_2O_2).C_6H_3.CH.(C_9H_8N)_2$, Smp. 213°; *Piperonylenmonomethylketolchlorhydrat*, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH.(C_9H_7N).HCl$, Smp. 194°; *Piperonylendi-N-äthylmethylketol*, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH.(C_9H_7N.C_2H_5)_2$, Smp. 175°. *Lw.*

Carl Renz. Über Indophtalon [5]). — Durch Einw. von Phtalsäureanhydrid auf *α-Methylindol* erhielt E. Fischer [6]) die Säure $C_9H_8NCO.C_6H_4.COOH$, während das 1-(N-)Methylindol mit Phtalsäureanhydrid ein Phtalylmethylindol lieferte. Durch Kondensation von Phtalylchlorid und Phtalsäureanhydrid mit α-Methylindol konnte Vf. Farbstoffe vom Phtaloncharakter erhalten. Erhitzt man 2 Moll. α-Methylindol in Bzl.-Lsg. mit 1 Mol. Phtalylchlorid auf 150 bis 160° am Rückflußkühler, so erfolgt die Rk.: $2C_9H_9N + C_8H_4O_2Cl_2 = C_{26}H_{20}N_2O_2 + 2HCl$, und es bleibt das *Indophtalonchlorhydrat*, $C_{26}H_{20}N_2O_2.HCl$, Smp. 272 bis 273°, zurück, aus dem durch Na_2CO_3 das *Indophtalon*, $C_{26}H_{20}N_2O_2$, Smp. 212°, frei gemacht wird, welches ein K-Salz liefert. Erhitzt man 2 Moll. α-Methylindol mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 185 bis 190° (und nicht, wie E. Fischer, im Verhältnis von 1:1 auf 100°), so findet die Rk. statt: $2C_9H_9N + C_8H_4O_3 = C_{26}H_{20}N_2O_2 + H_2O$. Die entstandene Verb. liefert ein HCl-Salz, $C_{26}H_{20}N_2O_2.HCl$, Smp. 265 bis 266°, das mit dem obigen vollkommen identisch ist. Durch Na_2CO_3 wird aus ihm das freie Indophtalon abgeschieden. Bei diesen Rkk. findet die Bindung nicht in der CH_3-Gruppe statt, sondern die Methingruppen zweier Moll. α-Methylindol treten mit dem O (bzw. 2 Cl) eines Mol. Phtalsäureanhydrids (bzw. Phtalylchlorids) zusammen. Die aus Phtalylchlorid und α-Methylindol erhaltene Verb. ist wahrscheinlich asymmetrisch konstituiert und daher eigentlich als *Iso-Indophtalon* zu

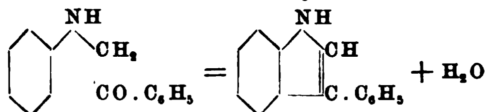
[1]) Ber. 37, 322—323. — [2]) Ber. 36, 4326; JB. f. 1903, S. 1643. — [3]) Ber. 36, 308; JB. f. 1903, S. 1643. — [4]) (Es müßte, nach Ansicht des Referenten, $J.(CH_3)_3N.C_6H_4.CH(C_9H_7N)$ heißen.) — [5]) Ber. 37, 1221—1225. — [6]) Ann. Chem. 242, 381; JB. f. 1887, S. 1215.

bezeichnen, während in der aus Phtalsäureanhydrid erhaltenen Verb. entweder die symmetrische Form oder ein Gemisch beider vorliegt. *Lw.*

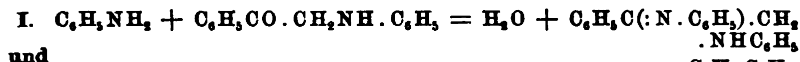
G. Plancher und O. Carrasco. Über die Einwirkung von Chloroform auf $\alpha\beta$-Dimethylindol und über die Umwandlung von Pyrrol in Pyridin [1]). — $\alpha\beta$-Dimethylindol gibt mit Chloroform *β-Dichlormethyl-$\alpha\beta$-dimethylindolenin*, $C_{11}H_{11}NCl_2$, und zwar wird es in Na-Äthylat gelöst, in der Wärme mit Chloroform versetzt, nach dem Eindampfen wird der Rückstand mit HCl aufgenommen und zuletzt mit KOH gefällt. Aus P.Ä. schöne Kristalle, Smp. 73 bis 74°. In essigsaurer Lsg. entsteht mit $NaNO_2$ ein *Oxim*. — Die hier untersuchte Rk. liefert eine Analogie zwischen Pyrrolen und Phenolen. *Ba.*

A. Angeli und A. d'Angelo. Über die Diazoindole [2]). — Vff. erhalten durch Einw. von HNO_2 auf *β-Aminophenylindol* eine Verb., die aus P.Ä. in gelben Prismen vom Smp. 115° kristallisiert. Die Formel ist $C_{14}H_9N_3$. Die Konstitution ist entweder so zu deuten, daß sich ein Nitrosamin bildet, oder daß die Aminogruppe diazotiert wird. Nach der obigen Formel ist anzunehmen, daß die Verb. durch Anhydrisierung eines Diazotierungsprod. entstanden ist. Dieselbe wird durch Mineralsäuren und Jodlsg. schwer angegriffen. *Ba.*

Carl Hell und H. Cohén. Über indolartige Kondensationsprodukte aus Anethol [3]). — Bekanntlich gehen halogenierte Ketone und Aldehyde, welche das Halogenatom an dem der Ketogruppe benachbarten C-Atom enthalten, bei der Einw. von Anilin in Indole über. Das nach Möhlau [4]) aus Bromacetophenon und Anilin erhaltene Kondensationsprod. ist aber nicht ein Pr-3-Phenylindol, wie nach der Rk.:

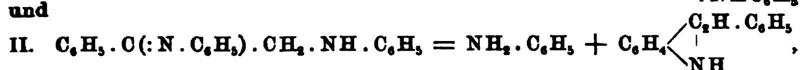


hätte erwartet werden sollen, sondern ein Pr-2-Phenylindol. Nach der Meinung von E. Fischer und Schmidt [5]) ist daher der Vorgang so zu deuten, daß das Anilin sich mit dem gebromten Keton unter H_2O-Austritt zu dem Zwischenprod. $\begin{matrix} C_6H_5 . C . CH_2Br \\ \| \\ N . C_6H_5 \end{matrix}$ verbindet, aus dem durch HBr-Abspaltung unmittelbar das Pr-2-Phenylindol entsteht. Dagegen spricht aber der Umstand, daß Möhlau [6]) sein Indol auch beim Kochen von Phenacylanilid, $C_6H_5NH . CH_2 . CO . C_6H_5$, mit überschüssigem Anilin erhielt, so daß die Bildung dieser Verb. bei der Entstehung des Pr-2-Phenylindols angenommen werden muß. A. Bischler [7]) erklärt daher die Rk. durch folgende Gleichungen:



I. $C_6H_5NH_2 + C_6H_5CO . CH_2NH . C_6H_5 = H_2O + C_6H_5C(:N . C_6H_5) . CH_2 . NHC_6H_5$

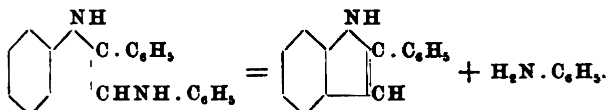
und



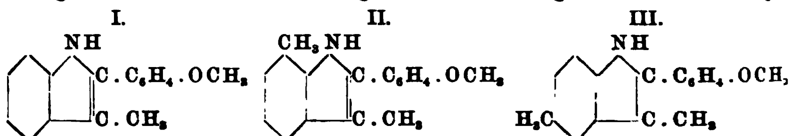
II. $C_6H_5 . C(:N . C_6H_5) . CH_2 . NH . C_6H_5 = NH_2 . C_6H_5 + C_6H_4\langle \begin{matrix} C_2H . C_6H_5 \\ | \\ NH \end{matrix} \rangle$,

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 13, I, 573—577. — [2]) Daselbst, S. 258—259. — [3]) Ber. 37, 866—872. — [4]) Ber. 15, 2482; JB. f. 1882, S. 620. — [5]) Ber. 21, 1811; JB. f. 1888, S. 1395. — [6]) Ber. 15, 2485; JB. f. 1882, S. 620. — [7]) Ber. 25, 2860; JB. f. 1892, S. 1272.

wobei wahrscheinlich die Rk. II sich in der tautomeren Form abspielt:



Diese Annahme wurde durch die Beobachtung von Bischler und Brion [1]) bestätigt, die bei der Einw. von Anilin auf Phenacyltoluid ebenfalls das Pr-2-Phenylindol erhielten, ebenso dadurch, daß Collet [2]) beim Kochen des aus Bromäthylphenylketon erhaltenen Anilids, $C_6H_5CO.CH.(NH.C_6H_5).CH_3$, mit Anilin ein Pr-Methylphenylindol darstellte, welches isomer mit dem von Trenkler [3]) erhaltenen Pr-2-Methyl-3-phenylindol ist und folglich als ein Pr-3-Methyl-2-phenylindol anzusprechen ist. Francis Japp und Murray [4]) haben dann nachgewiesen, daß bei der Bildung der Indole durch Einw. von Anilin usw. auf Ketoanilide, $R.CO.CH.(NH.C_6H_5).R_1$, nicht das freie Amin allein die Kondensation bewirkt, sondern daß die Ggw. von etwas HCl-Anilin notwendig ist. — Vff. untersuchten nun die Einwirkung von Anilin, Toluidin usw. auf gebromte Ketone, welche sich sehr leicht aus den Dibromiden des Anethols und Isoeugenoläthers bilden. Das Anetholdibromid wurde nach dem von Wallach und Pond [5]) und Hell und Hollenberg [6]) aufgefundenen Verfahren in das Anisylbromäthylketon übergeführt. Es wurden die folgenden Verbb. dargestellt. *Pr-2-Anisyl-*



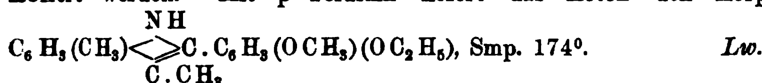
3-methylindol (I), Smp. 123°; *Bz-1-Methyl-Pr-2-anisyl-3-methylindol* (II), Smp. 127°; *Bz-3-Methyl-Pr-2-anisyl-3-methylindol* (III), Smp. 134°. Mit α-Naphtylamin gab das Keton eine Verb. vom Smp. 210°. Acetylderivate konnten nicht erhalten werden. Die Oxydation mit $KMnO_4$ ergab neben Anissäure vom Smp. 185° noch eine andere Säure vom Smp. 228°. *Lw.*

C. Hell und H. Bauer. Über indolartige Kondensationsprodukte des Äthylisoeugenols [7]). — Im Anschluß an die Mitteilungen über die Einw. von primären Aminen auf das aus dem Anethol erhältliche Anisylbromäthylketon (vgl. vorstehendes Referat) untersuchten die Vff. die gleiche Einw. auf das aus dem Äthylisoeugenol herstellbare *Äthyleugenylbromäthylketon*, das nach der Vorschrift von Hell und Portmann [8]) erhalten wurde, nur wurde die Bromierung nicht in äth. Lsg., sondern in Chlf.-Lsg. ausgeführt. Smp. dieses Ketons 79°. Mit Anilin wurde aus ihm der erwartete Körper, $C_6H_4\langle{}^{NH}_{C.CH_3}\rangle C.C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$,

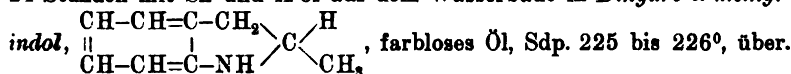
---

[1]) Ber. 25, 2864; JB. f. 1892, S. 1454. — [2]) JB. f. 1897, S. 2134. — [3]) Ann. Chem. 248, 110; JB. f. 1888, S. 1389. — [4]) Ber. 26, 2638; JB. f. 1893, S. 1739. — [5]) Ber. 28, 2714; JB. f. 1895, S. 1937. — [6]) Ber. 29, 682; JB. f. 1896, S. 1137. — [7]) Ber. 37, 872—874. — [8]) Ber. 28, 2088; JB. f. 1895, S. 1678.

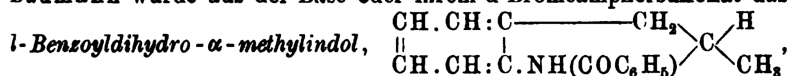
Smp. 165°, dargestellt, welcher ein *Nitrosamin* und ein *Pikrat* gibt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird der Pyrrolring aufgespalten und es konnte aus dem Oxydationsprod. *Äthylvanillinsäure*, Smp. 189°, isoliert werden. Mit p-Toluidin liefert das Keton den Körper



William Jackson Pope und George Clarke jun. Die Spaltung des äußerlich kompensierten Dihydro-α-methylindols [1]). — Pope und Harvey [2]) zeigten, daß beim Freiwerden oder Benzoylieren der Base, welche im ac-d-tetrahydro-β-naphtylamin-d-bromcamphersulfonsauren Salz oder seinem optischen Antipoden enthalten ist, eine partielle optische Inversion stattfindet. Beim Behandeln dieses Salzes mit Na_2CO_3 entstand eine Base, deren HCl-Salz aus ungefähr 70 Proz. des Salzes der d-Base und 30 Proz. ihres enantiomorphen Isomeren besteht. Es wurde diese Erscheinung durch Annahme einer intermediären tautomeren Umlagerung erklärt, und nun untersuchten die Vff., um die Richtigkeit dieser Hypothese prüfen zu können, die Spaltung des äußerlich kompensierten Dihydro-α-methylindols. α-Methylindol geht beim Erhitzen während 24 Stunden mit Sn und HCl auf dem Wasserbade in *Dihydro-α-methylindol*,



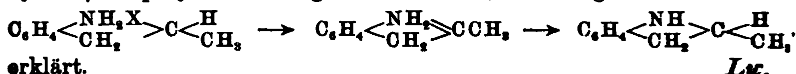
farbloses Öl, Sdp. 225 bis 226°, über. Diese Base wurde mit einer konz. alkoh. Lsg. von d-Bromcamphersulfonsäure behandelt und das Salz aus siedendem Äthylacetat fraktioniert kristallisiert. Auf diese Weise wurde ein schwer l. Salz, Smp. 179,5 bis 180,5°, und ein ll. Salz, Smp. 124 bis 125°, neben einem sirupösen, nicht kristallisierenden Rückstand erhalten. Das schwer l. Salz gibt beim Behandeln mit Alkali l-Dihydro-α-methylindol und ist daher *l-Dihydro-α-methylindol-d-bromcamphersulfonat*, lange, farblose Nadeln (aus Essigester), Smp. 179,5 bis 180,5°, $[\alpha]_D = +62,68°$, $[\mu]_D = 278,3°$. Das aus ihm erhaltene *l-Dihydro-α-methylindol*, $C_9H_{11}N$, farbloses, leicht blau fluorescierendes Öl, Sdp. 228 bis 229°. Die Drehung wächst allmählich nach der Dest., erreicht aber nach 4 Stunden den konstanten Wert $\alpha_D^{21} = -13,61°$. In absoluter äthylalkoh. Lsg. ist die Base rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +7,22°$ und $[\mu]_D = +9,60°$, ebenso in Bzl.: $[\alpha]_D = +8,02°$, $[\mu]_D = +10,7°$, in äth. Lsg. ist sie aber linksdrehend: $[\alpha]_D = -13,53°$, $[\mu]_D = -18°$. — Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann wurde aus der Base oder ihrem d-Bromcamphersulfonat das *l-Benzoyldihydro-α-methylindol*,



farblose Nadeln, Smp. 119°, $[\alpha]_D$ (in absolut. A.) $= -37,05°$ und $[\mu]_D = -87,6°$, erhalten. — *l-Acetyldihydro-α-methylindol*, $C_9H_{10}N.COCH_3$, glänzende Nadeln (aus P. Ä.), Smp. 89°, $[\alpha]_D$ (in absolut. A.) $= -61,9°$, $[\mu]_D = -108,4°$. — *l-Dihydro-α-methylindolchlorhydrat*, $C_9H_{11}N.HCl$, farblose, durchsichtige Nadeln (aus Bzl.), Smp. 58°, sehr ll. in W., $[\alpha]_D$ (in W.) $= +1,68°$, $[\mu]_D = +2,83°$. — Behandelt man den sirupösen

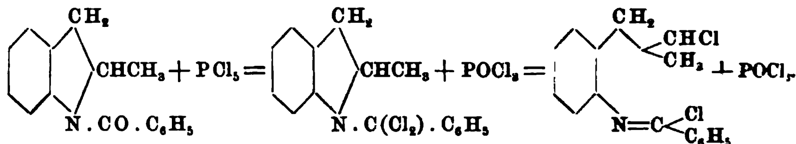
[1]) Chem. Soc. J. 85, 1330—1339. — [2]) Daselbst 79, 74.

Rückstand, der beim Auskristallisieren des Bromcamphersulfonats zurückbleibt, mit NaOH und extrahiert die freie Base mit Ä., so erhält man ein Gemisch von d- und l-Dihydro-α-methylindol, Sdp. 225°, in dem das erstere vorherrscht. Auch hier ist die Drehung unmittelbar nach der Dest. niedriger als einige Stunden später. Beim Benzoylieren dieses unreinen Gemisches ist es leicht, das rechtsdrehende Benzoylderivat vom äußerlich kompensierten zu trennen, da es schwerer l. als letzteres ist. Das *d-Benzoyldihydro-α-methylindol* ist seinem enantiomorphen Isomeren ähnlich, Smp. 119°, $[\alpha]_D = +37{,}03°$, $[\mu]_D = +87{,}76°$. Ebenso ist das *d-Acetyldihydro-α-methylindol* seinem optischen Antipoden ähnlich. Smp. 89°, $[\alpha]_D = +59{,}6°$, $[\mu]_D = +104{,}3°$. — Um endgültig nachzuweisen, daß das äußerlich kompensierte Benzoyldihydro-α-methylindol keine racemische Verb. ist, wurden gleiche Mengen d- und l-Benzoyldihydro-α-methylindol vermischt und dabei ein inaktives Prod., Smp. 91 bis 92°, erhalten, das mit dem beim Benzoylieren der äußerlich kompensierten Base erhaltenen identisch ist. — Da das schwer l. Salz, Smp. 179.5 bis 180,5°, das l-Dihydro-α-methylindol-d-bromcamphersulfonat ist, so hätte man annehmen sollen, daß das ll. Salz, Smp. 124 bis 125°, d-Dihydro-α-methylindol-d-bromcamphersulfonat, $C_{19}H_{26}O_4NBrS$, sei. Das ist aber nicht der Fall, denn es hat (in W.) $[\alpha]_D = +54{,}6°$, $[\mu]_D = +242{,}7°$. das mol. Drehungsvermögen des basischen Ions ist daher von der Ordnung $[\mu]_D - 30°$, kann also kein d-Dihydro-α-methylindol-d-bromcamphersulfonat sein, denn das mol. Drehungsvermögen der entsprechenden l-Verb. ist bedeutend weniger als $[\mu]_D + 10°$. Beim Behandeln dieses Salzes mit NaOH wird eine inaktive Base abgeschieden. Das niedrige Drehungsvermögen des Salzes, Smp. 124 bis 125°, macht es wahrscheinlich, daß es ein linksdrehendes, basisches Ion in reinem Zustande oder in Form eines Gemisches enthält. Daß es keine aktive Base liefert. wird wahrscheinlich durch eine Umwandlung, wie sie bei den ac-Tetrahydro-β-naphtylaminen angenommen wird, nach folgendem Schema



erklärt. *Lw.*

J. v. Braun und A. Steindorff. Die Aufspaltung des 2-Methyldihydroindols [1]. — Der eine der Vff. zeigte [2], daß durch Behandlung aromatischer Acidylderivate cyklischer, sekundärer Basen mit Halogenphosphor eine glatte Aufspaltung des N-haltigen Ringes erzielt werden kann, z. B. aus der Benzoylverb. des Tetrahydrochinolins konnte o-γ-Chlorpropylbenzanilid erhalten werden. In dieser Arbeit dehnten die Vff. die Versuche auf Ringe mit einer anderen Gliederzahl als 6 aus und untersuchten das 2-Methyldihydroindol, das sich leicht aus dem Methylindol durch Einw. von Sn und HCl erhalten läßt. Die Rk. verläuft auch hier analog den früher untersuchten Fällen:



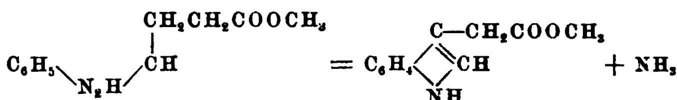
[1]) Ber. 37, 4581—4584. — [2]) Daselbst, S. 2915, 3210.

Das Imidchlorid konnte, ebensowenig wie die analoge Verb. beim Tetrahydrochinolin, isoliert werden, wohl aber die zugehörige Benzoylverb., das *o-β-Chlorpropylbenzanilid*, $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_2.CHCl.CH_3\\NH.CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$, Smp. 130 bis 131°. Daß der erhaltenen Verb. diese Konstitution zukommt, folgt daraus, daß bei der Einw. von alkoh. KOH HCl abgespalten und das ursprüngliche Benzoyl-2-methyldihydroindol wiedergewonnen wird. Außerdem wurde noch die *Benzolsulfoverb.*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\N.SO_2.C_6H_5\end{smallmatrix}>CHCH_3$, Smp. 90°, dargestellt. Den Smp. der Benzoylverb. des Dihydromethylindols fanden Vff. zu 89 bis 90°, während Bamberger und Sternitzki[1]) 90,5° angeben. *Lw.*

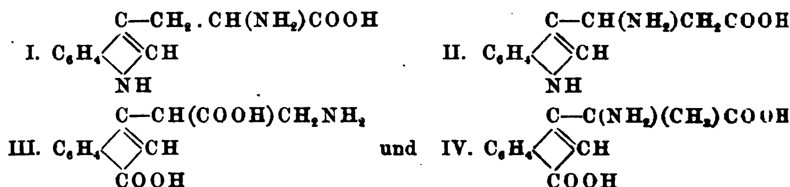
Alexander Ellinger. Über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß (Synthese der sog. Skatolcarbonsäure) und die Quelle der Kynurensäure[2]). — Für die unter den Fäulnisprodd. des Eiweißes auftretende Skatolcarbonsäure und Skatolessigsäure nahm Nencki[3]) die Formeln $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C.CH_3\\NH\end{smallmatrix}>C.COOH$ und $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C.CH_3\\NH\end{smallmatrix}>C.CH_2COOH$ an und als Muttersubstanz, aus der sie, neben Indol und Skatol, entstehen, die Skatolaminoessigsäure, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C.CH_3\\NH\end{smallmatrix}>C.CH(NH_2)COOH$. Hopkins und Cole[4]) fanden in der Tat unter den pankreatischen Verdauungsprodd. des Kaseïns einen Körper von der empirischen Zus. der Skatolaminoessigsäure, welcher sich als das nach seinen Rkk. längst bekannte *Tryptophan*[5]) erwies und dem sie die Nenckische Formel ohne weiteres zuschrieben. Gegen diese Formel sprechen aber die Resultate der Arbeit, welche Vf. zusammen mit Gentzen[6]) ausgeführt hat, namentlich aber die Beobachtung von Wislicenus und Arnold[7]), daß die von ihnen aus Propionylameisensäurephenylhydrazon synthetisch erhaltene Skatolcarbonsäure, für die die Konstitution $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C.CH_3\\NH\end{smallmatrix}>C.COOH$ erwiesen war, mit der Fäulnissäure nicht identisch ist. Vf. ging daher von der Annahme aus, daß die Fäulnissäure ebensogut der Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C.CH_2COOH\\NH\end{smallmatrix}>CH$ entsprechen könne, und stellte sie aus der *β-Aldehydopropionsäure*, $CHO.CH_2.CH_2.COOH$, dar, welche sich nach E. Freiherrn von Ungern-Sternberg[8]) bequem aus der Aconsäure, $\begin{smallmatrix}HC=\!=C.COOH\\ | \quad\quad | \\ O.CO.CH_2\end{smallmatrix}$, herstellen läßt. Das Phenylhydrazon des *Aldehydo-*

[1]) Ber. 26, 1303; JB. f. 1893, S. 1776. — [2]) Ber. 37, 1801—1808. — [3]) Monatsh. Chem. 10, 506; JB. f. 1889, S. 2070. — [4]) Journal of Physiology 27, 418. — [5]) Ber. 28, 560; JB. f. 1895, S. 2672. — [6]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 4, 171. — [7]) Ann. Chem. 246, 334; JB. f. 1887, S. 1730. — [8]) Inaug.-Diss., Königsberg 1904.

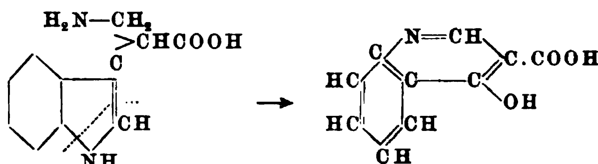
propionsäuremethylesters liefert bei der $ZnCl_2$-Schmelze oder beim Erhitzen mit alkoh. H_2SO_4 nach der Rk.



den *Ester der Indol-Pr-3-essigsäure*, aus dem durch alkoh. KOH die mit der Fäulnissäure identische *Skatolcarbonsäure*, Smp. 165°, erhalten wurde, was die Formel des Vf. bestätigte. Hiermit fällt auch die früher für das Tryptophan angenommene Formel weg, und es bleibt für dasselbe die Wahl unter den folgenden 4 Formeln:



von denen Formel III die wahrscheinlichste ist, weil sie den Übergang in ein Derivat einer β-Chinolincarbonsäure erklären würde, und tatsächlich geht verfüttertes Tryptophan im Organismus des Hundes in *Kynurensäure*, deren Konstitution als *γ-Oxy-β-chinolincarbonsäure* festgestellt ist, über, wohl nach dem Schema:



Es soll versucht werden, die Indolcyanessigsäure darzustellen und diese durch Reduktion in Tryptophan überzuführen. *Lw.*

A. Angeli und Francesco Angelico. Untersuchungen über die Nitrosoindole [1]). — Vff. wenden ihr Nitrosierungsverfahren durch Amylnitrit bei Ggw. von Na-Äthylat auf die N-Oxindole an. Sie erhalten aus E. Fischers *Phenyloxindol* eine Verb. $C_{14}H_{10}N_2O_2$ vom Smp. 240°, welche mit Zn und Essigsäure ein von Fischer dargestelltes *Aminophenylindol* bildet. Hiernach befindet sich die NO-Gruppe in β-Stellung. Die Verb. kann unter Verlust eines O-Atoms ein *Nitrosophenylindol* liefern und bildet bei vorsichtiger Oxydation ein Prod. von der Formel $C_{14}H_9NO_2$. Dasselbe ist rotgefärbt und sublimiert in glänzenden Blättchen; es ist leicht reduzierbar und reagiert mit Hydroxylamin. Es scheint demnach eine chinonartige Struktur zu besitzen. Durch Einw. von Hydroxylamin bildet diese neue Verb. Nitrosophenylindol. *Ba.*

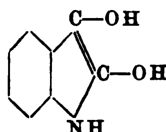
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Indoxylsäure und Indoxyl. [D. R.-P. Nr. 152548] [2]). — Zur Gewinnung von *Indoxylsäure* und *Indoxyl* werden

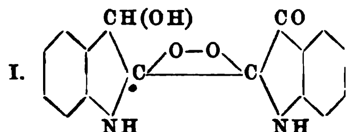
[1]) Accad. dei Lincei Rend. 13, I, 255—258. — [2]) Patentbl. 25, 1191.

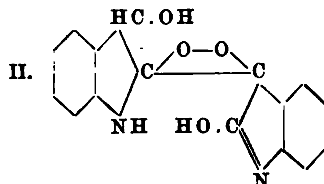
Phenylglycin-o-carbonsäure bzw. deren Salze mit Ätzalkalien und W. im Vakuum bis zur Beendigung der Ringschließung erhitzt. Man erhält so Ausbeuten von über 90 Proz. der Theorie. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer Indigoleukoverbindung. [D. R.-P. Nr. 153 577] [1]). — Die bei 167° schmelzende *Glycolsäureanilid-o-carbonsäure* gibt beim Verschmelzen mit fixen Alkalien eine Indigoleukoschmelze, welche aus einem wechselnden Gemenge von *Indoxyl* und *Indoxylcarbonsäure* besteht. *Sd.*

Gustav Heller. Über die Reduktion des Isatins [2]). — Vf. weist nach, daß das *Isatyd*, welches aus Isatin durch Schwefelammonium von Erdmann [3]) und Laurent [4]) erhalten wurde, identisch ist mit dem *Hydroisatin*, welches v. Baeyer [5]) durch Schütteln der kalten essigsauren Lsg. von Isatin mit Zn-Staub erhielt und welchem er nebenstehende Formel zuschrieb. Tatsächlich ist aber das Hydroisatin bzw. Isatyd eine Verb. von 1 Mol. Isatin und 1 Mol. Dioxindol, also gewissermaßen ein Analogon des Chinhydrons, und es ist ihm die Formel I zuzuschreiben. Die ebenfalls mögliche Formel II ist deswegen zu verwerfen, weil der Körper sich nicht sofort in Alkali löst, was bei Ggw. von 2 OH-Gruppen der Fall sein müßte. Außerdem spricht gegen diese Formel die Bildung eines Diacetylisatins. Das Isatyd ist also ein Zwischenprod. bei der Reduktion von Isatin zu Dioxindol. Zur Charakterisierung des Dioxindols wurde dasselbe in Pyridinlsg. benzoyliert, wobei in alkalischer Lsg. 2 Benzoylgruppen, sonst aber nur eine, eintreten.





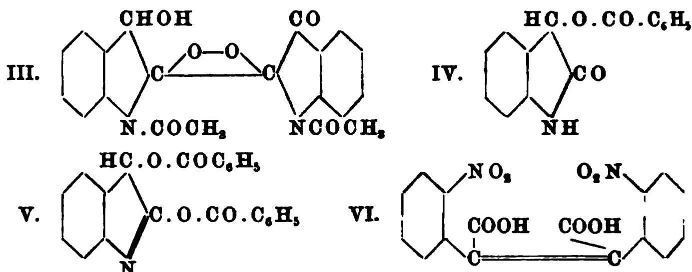


Mit Phenylhydrazin reagiert Dioxindol sehr schwer, und es entsteht dabei schließlich Isatinphenylhydrazon, was sich dadurch erklärt, daß das Dioxindol durch den O der Luft zu Isatin zuerst oxydiert wird und von diesem nicht der am α-, sondern am β-C-Atom sitzende O mit dem Phenylhydrazin reagiert. Hierbei wurde auch die Bildung von Dioxindol aus o-Nitromandelsäure, die schon von Engler u. Wöhrle [6]) versucht wurde, näher untersucht. Es wurde daher, analog den Beobachtungen von Pape [7]) beim Benzaldehyd, aus der konz. Lsg. der Bisulfitverb. des o-Nitrobenzaldehyds und KCN das o-Nitromandelsäurenitril dargestellt und verseift. Durch Behandeln mit Zn-Staub und Essigsäure wurde die Säure in Dioxindol verwandelt. Die freie o-Amidomandelsäure ist, im Gegensatz zu Engler, nicht existenzfähig, sondern verwandelt sich sofort in Dioxindol. Es wurden folgende Verbb. dar-

---

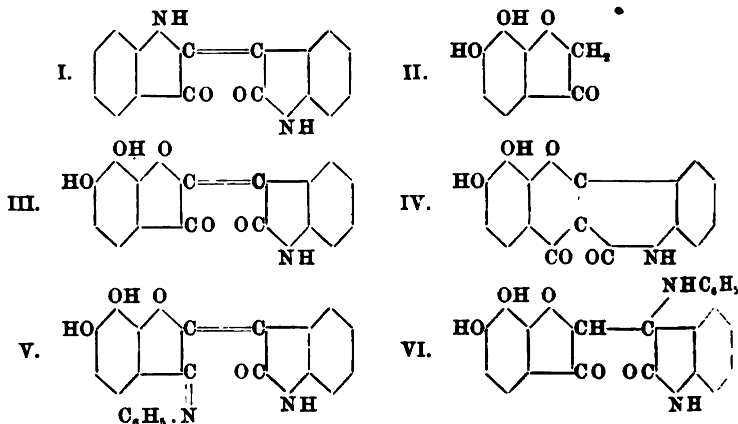
[1]) Patentbl. 25, 1270. — [2]) Ber. 37, 938—950. — [3]) J. pr. Chem. [1] 24, 15. — [4]) Daselbst [1] 25, 436. — [5]) Ber. 12, 1309; JB. f. 1879, S. 478. — [6]) Ber. 20, 2203; JB. f. 1887, S. 2019. — [7]) Chemikerzeit. 20, 90; JB. f. 1896, S. 1273.

gestellt. *Isatyd*, $C_{16}H_{12}N_2O_4$, sintert oberhalb 230°, schm. gegen 245° unter Dunkelfärbung und Gasentw. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entstehen mehrere Substanzen, von denen eine bei 226 bis 227° schm. *Diacetylisatyd* (III) sintert gegen 195°, schm. bei 198°. *Dibenzoylisatyd*, Smp. 186°. *Dioxindol*, $C_8H_7O_2N$, sintert von 160° ab, schm. gegen 170°. *HCl-Salz*, Smp. 156°. *Monobenzoyldioxindol* (IV), Smp. 134°. *Dibenzoyldioxindol* (V), Smp. 170°. Durch heiße verd. NaOH wurde das Dioxindol zu einer Säure vom Smp. 221° aufgespalten. *o-Nitromandelsäurenitril*, $C_8H_6O_3N$, Smp. 95°. *Di-o-nitrostilbendicarbonsäure* (VI) (wird an anderer Stelle beschrieben).



HCl-o-nitrophenyloxyacetimidoäthyläther, Smp. 133°. *o-Nitromandelsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}NO_5$, Smp. 49 bis 50°. *Lw.*

W. Feuerstein und K. Brass. Über Gallorubin [1]. — Bekanntlich läßt sich nach A. v. Baeyer [2] Indoxyl mit Isatin zu Indirubin (I) vereinigen. Vff. kondensierten auf ähnliche Weise Anhydroglycopyrogallol oder Dioxycumaranon (II) mit Isatin und erhielten einen Körper, den sie *Gallorubin* nannten und dem sie die Formel (III) zuschrieben.

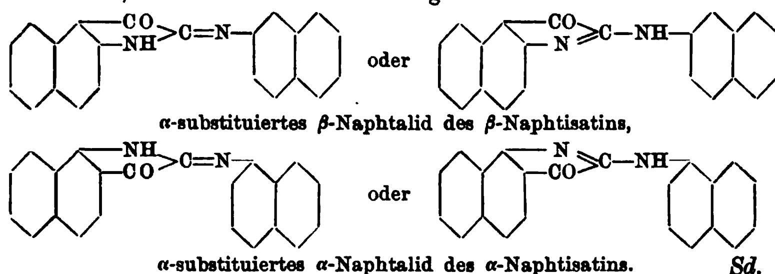


Die Arbeit von Friedländer u. Rudt [3], welche diese Versuche schon ausführten und dem erhaltenen Prod. die Formel eines Pyronderivates (IV) beigelegt haben, war den Vff. entgangen. Es wurden folgende Verbb.

[1] Ber. 37, 827—831. — [2] Ber. 16, 2199; JB. f. 1883, S. 835. — [3] Ber. 29, 1751; JB. f. 1896, S. 1435.

erhalten: Das *Gallorubin*, sowohl mit 1 Mol. Kristall-A., $C_{16}H_9O_5N + C_2H_6O$, als auch alkoholfrei (Smp. bei 300°); *Triacetylgallorubin*, $C_{22}H_{15}O_8N$, Smp. 234°. Durch Kochen von Gallorubin mit Anilin entsteht nicht das von den Vff. erwartete Azomethinderivat (V), sondern das *Anilinodihydrogallorubin*, Smp. 257°, welchem wahrscheinlich die Konstitution (VI) zukommt. *Lw.*

Camille Dreyfus und Henry Dreyfus in Basel. Verfahren zur Darstellung eines α-Naphtalids des α-Naphtisatins und eines β-Naphtalids des β-Naphtisatins. [D. R.-P. Nr. 152019][1]). — α- und β-Hydrocyancarbodinaphtylimide lassen sich durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 direkt in die entsprechenden *α-substituierten Naphtisatinderivate* überführen, welchen wahrscheinlich folgende Formeln zukommen:



α-substituiertes β-Naphtalid des β-Naphtisatins,

α-substituiertes α-Naphtalid des α-Naphtisatins. *Sd.*

Camille Dreyfus und Henry Dreyfus in Basel, Schweiz. Verfahren zur Darstellung von Derivaten des α- und β-Naphtisatins. [D. R.-P. Nr. 153418][2]). — Das Verfahren des Patentes Nr. 152019[3]) kann dahin abgeändert werden, daß man an Stelle der α- und β-Hydrocyancarbodinaphtimide die entsprechenden gemischten Hydrocyancarbodiarylimide in erwärmte H_2SO_4 einträgt. Die α-substituierten Isatinderivate dienen als Zwischenprodd. zur Darst. von *Indigofarbstoffen* und *Naphtisatinen*. *Sd.*

Cyril Bergtheil. Die Gärung der Indigopflanze[4]). — Die Ursache der Gärung der Indigopflanze ist nach Alvarez[5]) ein Bakterium, *Bacillus indigogenus*, während andere Forscher sie auf Enzyme zurückführen. Vf. untersuchte daher die Frage genauer an 2 Arten der *Indigofera*, *Ind. Sumatrana* und *Ind. erecta*. Er fand, daß zwar im Extrakt dieser Pflanzen ein Organismus vorkommt, der mit dem von Alvarez beschriebenen identisch ist und die Gärung hervorrufen kann, und daß es noch mehrere andere Bakterien geben muß, welche das ebenfalls können, daß die Gärung aber nicht allein durch Tätigkeit der Bakterien erfolgt, sondern daß sie in der Hauptsache durch ein spezifisches Enzym bedingt ist, welches in den Pflanzenzellen vorhanden ist. Dieses Enzym wirkt auf ein ebenfalls in den Pflanzenzellen auftretendes Glucosid ein, indem es dasselbe in eine Substanz, die bei der Oxydation an der Luft Indigotin zu geben fähig ist, und einen reduzierenden Zucker spaltet. Die Eigenschaften dieses Enzyms sind nicht mit denjenigen anderer, bisher bekannter Enzyme identisch, es wurde ihm aber kein neuer Name

[1]) Patentbl. **25**, 1124. — [2]) Daselbst, S. 1270. — [3]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [4]) Chem. Soc. J. **85**, 870—892; Chem. News **89**, 296. — [5]) Compt. rend. **115**, 286; JB. f. 1887, S. 2373.

gegeben, bis die Natur des Glucosids, das von ihm gespalten wird, näher aufgeklärt sein wird. Für das Vorkommen einer Oxydase in der Indigopflanze konnten keine Beweise erbracht werden. Der Verlauf der Gärung wurde studiert, indem eine stark aktive Lsg. des Enzyms zu einem Extrakt der Indigopflanze in W. hinzugesetzt wurde. — Ein Vergleich der Menge Indigotin, welche aus dem Pflanzenextrakt durch Einw. von Säuren und einem Oxydationsmittel, also nach dem sog. Persulfatverfahren erhalten wurde, mit der Menge, welche durch Einw. des Enzyms entstand, zeigte, daß das letztere weit mehr Indigo liefert. — Adrian Brown[1]) zeigte für die Invertase, und Horace Brown und Glendinning[2]) für die Diastase, daß bei den Gärungsprozessen, welche diese Enzyme hervorrufen, eine Proportionalität zwischen der Zeitdauer der Rk. und der umgesetzten Menge besteht, welche aber bei einem bestimmten Stadium der Rk. aufhört. Dasselbe ist auch hier der Fall. Zuerst ist die Proportionalität vorhanden, nachdem aber 17,1 bis 20 Proz. umgesetzt worden sind, hört sie auf. Dieselbe Grenze wird beobachtet, wenn die Zeitdauer bei den Vergleichsversuchen geändert und die Menge des Enzyms verändert wird. Nachdem 16,3 bis 20,5 Proz. umgesetzt worden sind, ist die Erhöhung der Enzymmenge von keiner Bedeutung mehr. — Die günstigste Temperatur für die Gärung ist 46 bis 51°, also bei etwa 50°. — Zwischen 70 bis 72° wird das Enzym zerstört. — Alkalien verhindern mehr den Verlauf der Rk. als Säuren, kaustische Alkalien mehr als Carbonate. Na-Acetat übt bis zu 1 Proz. keine Wirkung auf die Rk. aus. Zusatz von Formaldehyd verzögert nicht nur sehr bedeutend den Beginn der Rk., sondern das bei der Gärung entstehende Prod. scheint auch durch das Formalin verändert zu werden. Ebenso verhindert der Formaldehyd die Bildung von Indigo beim Persulfatverfahren. $B(OH)_3$ übt gar keine Wirkung aus, andere Antiseptika viel weniger als der Formaldehyd. — *Emulsin* kann die Indigogärung hervorrufen, aber viel weniger energisch als das Indigoenzym. Es ist sehr zweifelhaft, ob das Indigoenzym Amygdalin spalten kann. *Myrosin* kann die Indigogärung nicht hervorrufen, das Indigoenzym ebensowenig das Sinigrin spalten. *Lw.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Gewinnung von Indigo aus den durch Einwirkung von Alkaliamiden auf Phenylglycin und seine Abkömmlinge erhältlichen Leukoschmelzen. [D. R.-P. Nr. 149 638][3]). — Nimmt man die Oxydation der durch Verschmelzen von Phenylglycin oder seiner Abkömmlinge mit Alkaliamiden erhaltenen Leukokörper bei Ggw. von Alkalinitraten vor, so erhält man eine qualitativ und quantitativ bessere Ausbeute an *Indigofarbstoffen.* *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Indigo. [D. R.-P. Nr. 154 524][4]). — Die aus Sulfoanthranilsäure erhältliche *Phenylglycinsulfocarbonsäure* wird mit $NaNH_2$ bei 200 bis 250° verschmolzen. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Indigo in trockenen Stücken. [D. R.-P.

[1]) Chem. Soc. J. **81**, 273. — [2]) Daselbst, S. 388. — [3]) Patentbl. **25**, 459. — [4]) Daselbst, S. 1660.

Nr. 147 162] [1]). — Indigopaste wird eventuell unter Zusatz von indifferenten Füllmitteln mit Stärke vermischt, die Mischung nach dem Filtrieren gepreßt, in Stücke geformt und bei niederer Temperatur getrocknet.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 149 460] [2]) kann bei sonst gleichem Arbeiten statt Stärke mit ähnlichem Erfolge auch Laminariapulver verwendet werden. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo. [D. R.-P. Nr. 148 114] [3]). — Der *Indigo* wird auf höhere, jedoch noch unterhalb seines Sublimations- bzw. Zersetzungsp. liegende Temperaturen erhitzt. *Oett.*

Arthur George Perkin. Ein Bestandteil des Javaindigos [4]). — Rawson [5]) hat gezeigt, daß Javaindigo einen gelben Farbstoff enthält. Diese Substanz, $C_{15}H_{10}O_6$, bildet gelbe Nadeln, Smp. 276 bis 277°, und gibt ein *Acetylderivat*, $C_{15}H_{16}O_6(C_2H_3O)_4$, farblose Nadeln, Smp. (aus Methyl-A.) 116 bis 120°, und dann noch einmal bei 181 bis 182°. Der Farbstoff ist identisch mit *Campherol* [6]). *Lw.*

N. Cholin. Über die Oxydation von Indigo mittels Chamäleon [7]). — Wie schon verschiedene Chemiker beobachtet haben, wird bei der Oxydation der Indigosulfosäure zu Sulfoisatin durch $KMnO_4$-Lsg. um 13 Proz. weniger O verbraucht, als der Gleichung $C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_4$ entspricht. Man nahm daher an, daß das Indigotin 13 Proz. Verunreinigungen enthält, von denen es sich nicht befreien läßt, aber auch das synthetische Indigotin zeigt dieselbe Eigentümlichkeit. Vf. nahm nun an, daß vielleicht schon beim Sulfurieren eine teilweise Oxydation eintritt und versuchte daher, das Indigotin bei Abwesenheit von O zu sulfurieren, in der Hoffnung, daß dann die Rk. eintreten wird: $C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,H_2SO_4 = C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$. Tatsächlich entwickelte sich aber viel weniger SO_2 als der Gleichung entspricht, so daß auch diese Erklärung nicht zutreffend ist. Es wurde auch versucht, die Halogenderivate des Indigotins darzustellen, um deren Oxydation zu untersuchen. Es wurden mehrere kristallisierte Halogenderivate erhalten, deren Einheitlichkeit aber noch sehr zweifelhaft ist. Diese Verbb. verbrauchen nun noch viel weniger $KMnO_4$ als das nicht halogenisierte Indigotin. Die Erscheinung ist mithin noch nicht aufgeklärt. *Lw.*

William Popplewell Bloxam. Unsere gegenwärtige Kenntnis der Chemie des Indigos [8]). — Da die Maximalausbeute an *Indigo*, welche bei jedem aufeinanderfolgenden Stadium in seiner Bereitung („Makai") erhalten wird, und die Menge, welche im Blatt der grünen Pflanze gefunden wird, von der Reinheit des Indigotins abhängt, welches als Vergleichsmuster dient, hat der Vf. den Prozentgehalt von *N* in den besten erhaltbaren Mustern untersucht und fand, daß sie bloß ungefähr 90 Proz. Indigo enthalten. Da die reine Substanz nicht durch Einw. von Lösungs-

[1]) Patentbl. 25, 73. — [2]) Daselbst, S. 459. — [3]) Daselbst, S. 297. — [4]) Chem. News 90, 38. — [5]) J. Soc. Dyers and Colourists XV, 129; JB. f. 1899, S. 2197. — [6]) Chem. Soc. J. 81, 587. — [7]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1521—1524. — [8]) Chem. News 90, 19—20.

mitteln auf Indigokuchen oder das synthetische Prod. erhalten werden konnte, wurde der rohe Indigo unter vermindertem Druck sublimiert und auf diese Weise ein gut kristallisiertes Prod. erhalten, welches die für Indigo erforderliche N-Menge lieferte. Als dieses Material sulfuriert und der Analyse nach dem Permanganatverfahren unterworfen wurde, wurden Werte erhalten, die bis zu 300 Proz. des Gew. der angewandten Substanz gingen. Da diese Methode bei der gewöhnlichen technischen Analyse von Indigo verwendet wird, so erklärt dieses Resultat die außerordentlichen Schwankungen in den Angaben, welche über die für Indigokuchen und die bei den aufeinanderfolgenden Fabrikationsstadien („Makai") erhaltenen Prodd. veröffentlicht wurden. — Es wurde ferner gefunden, daß die rote Substanz, welche in dem aus der Indigopflanze darstellbaren Kuchen auftritt und als „Indirubin" bekannt ist, kein Indigoderivat ist, da sie kein *N* enthält. Diese Substanz, welche wahrscheinlich ein Gemisch von Verbb. ist, wird weiter untersucht. *Lw.*

R. Möhlau. Welche Methode zur quantitativen Bestimmung des Indigos ist zurzeit die beste? [1]) — Nach Vf. sollen bei der Analyse von *natürlichem Indigo* die Hydrosulfitmethode nach Wangerin und Vorländer und die Essigschwefelsäuremethode annähernd gleiche, die Küpenmethode entschieden zu niedere Werte liefern, während die Permanganat- und die Hydrosulfitmethode (letztere ohne Berücksichtigung des Wasserwertes) zu hohe Zahlen ergeben. Die Hydrosulfitmethode nach Wangerin und Vorländer liefert aber nur scheinbar richtige Indigblauwerte, weil man je nach Art des zu untersuchenden Indigos wechselnde Zahlen für den Wasserwert erhält. Bei der Analyse von *künstlichem Indigo* liefert die Essigschwefelsäuremethode Werte, die um mehrere Prozz. niedriger sind als die nach der Hydrosulfit- und Permanganatmethode gefundenen, weil nach ihr nur der Indigblaugehalt bestimmt wird. Die Hydrosulfitmethode führt zu höheren Werten als die Permanganatmethode, da der rote Begleitfarbstoff gegenüber Hydroschwefligsäure weniger beständig ist als gegenüber der Übermangansäure. Die Küpenmethode führt zu bedeutend niedrigeren Werten, weil bei ihr 4 bis 10 Proz. Indigblau zerstört werden. Vf. empfiehlt die Essigschwefelsäuremethode [2]) als die zurzeit beste. *Bsch.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Indigo-Hydrosulfit-Küpen. [D. R.-P. Nr. 152907] [3]). — Man setzt zu den *Indigo-Hydrosulfit-Küpen* neben Leim, Stärke, Gummi oder Proteïnstoffen noch Ammoniumsalze zu. *Sd.*

A. Binz und A. Walter. Zur Kenntnis der Indigoreduktion. [VI. Mitteilung] [4]). — Vff. folgerten bei früheren Arbeiten [5]), daß der *Indigo* NaOH binden kann, und daß die Verküpung nach dem Schema verläuft: $C_{16}H_{10}N_2O_2 \xrightarrow{2\,NaOH} C_6H_{10}N_2O_2 . 2\,NaOH \xrightarrow{Zn} C_6H_{10}Na_2N_2O_2$ $-(OH)_2$. Die analoge Annahme [6]) machten sie auch für die Zn-Kalk-

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, S. 836—840; vgl. auch Möhlau, Zimmermann und Fitzke, Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Indigos in Substanz und auf der Faser, Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 2, 189—193; JB. f. 1903, S. 1651. — [2]) JB. f. 1903, S. 1652. — [3]) Patentbl. 25, 1190. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1904, I, S. 40—41. — [5]) JB. f. 1903, S. 1649. — [6]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 2, 435; JB. f. 1903, S. 1652.

Küpe. Nun wurde dagegen der Einwand erhoben, daß sich dieses Additionsprod. jedenfalls nur in geringen Mengen bilden kann, die Rk. daher sehr langsam verlaufen muß, während aber in Wirklichkeit Zn-Staub bei 40 bis 50° schon in 4 bis 5 Stdn. zur vollkommenen Verküpung führe[1]). Vff. beweisen nun auf Grund von beigefügten mikroskopischen Bildern des künstlichen Indigos, daß dieser Einwand grundlos sei, weil die Indigoteilchen von außerordentlicher Kleinheit sind, die Oberfläche des Farbstoffs daher sehr groß ist, und daß er daher in wenigen Stunden verküpt werden kann, auch wenn von jedem Partikel nur Spuren in Rk. treten. *Lw.*

A. Binz. Zur Kenntnis des Ätzens der Baumwollfärbungen mit Hydrosulfiten[2]). — Auf Grund angestellter Versuche bespricht der Vf. kritisch eine Reihe von Ätzdruckmethoden. Zum Ätzen von Paranitranilinrot ist die Methode von C. Kurz[3]) geeignet, nämlich eine aus $NaSH$, Formaldehydlsg., Glycerin und Gummiwasser bereitete Druckfarbe, wobei die Hälfte des Gew. des Hydrosulfits an 40%iger Formaldehydlsg. zu nehmen ist. Um die Alkalität einer Hydrosulfitküpe zu bestimmen, bindet man das Hydrosulfit, welches die Titration unmöglich macht, an Formaldehyd, übersättigt mit Normalsäure, filtriert und titriert den Überschuß mit Normalalkali zurück. *Lw.*

H. Bucherer. Zur Kenntnis der Zink-Kalk-Küpe[4]). — Vf. erklärt die von Binz und Walter[5]) gemachte Annahme über den Verlauf der Indigoverküpung für unwahrscheinlich, wenn auch nicht für unmöglich. Namentlich wird durch die Überführbarkeit des Indigos in Naphtalin vermittelst Zn-Staub in Indigweiß bewiesen, daß eine Verküpung des Indigos auch ohne vorherige Addition von Alkali möglich ist. *Lw.*

Maurice Prud'homme. Ätzen von Indigo mit Ferricyankalium und Ätznatron[6]). — Beim längeren Kochen mit KOH verwandelt sich eine Lsg. von Ferricyankalium teilweise in Ferrocyankalium, was durch die Gleichung ausgedrückt wird: $K_6Fe_2(CN)_{12} + 2\,KOH \rightleftarrows 2\,K_4Fe(CN)_6 + H_2O_2$. Die Umsetzung ist bei Ggw. von reduzierenden Körpern, wie Glucose, Indigo, eine vollständige. Die Versuche, diese Rk. zum Weißätzen von Küpenblau zu verwenden, lieferten nur bei hellerem und mittlerem Blau gute Resultate. Vf. untersuchte nun den Einfluß der Mengen des Alkalis, Ferro- und Ferricyankaliums auf die zur Indigoätzung erforderliche Zeitdauer und fand, daß 1. die Geschwindigkeit der Oxydation des Indigos durch ein Gemisch von $K_3Fe(CN)_6$ und $NaOH$, wenn nur der Gehalt des $K_3Fe(CN)_6$ variiert wird, der Menge des letzteren proportional ist; 2. sie ist der Menge des Alkalis proportional, wenn nur diese variiert wird; 3. die Geschwindigkeit der Oxydation des Indigos durch ein Gemisch von $NaOH$, Ferri- und Ferrocyankalium ist der Menge des letzteren umgekehrt

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 2, 281. — [2]) Daselbst 3, 21—24; Ref. Chem. Centr. 75, I, 765—766. — [3]) Industrielle Gesellschaft zu Mülhausen, Sitzungsprotokoll vom 11. Nov. 1903. — [4]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 24—25; Ref. Chem. Centr. 75, I, 669. — [5]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 2, 435—437; JB. f. 1903, S. 1652. — [6]) Bull. soc. ind. Mulhouse 73, 294—297; Ref. Chem. Centr. 75, I, 408—409.

proportional; 4. mit der Erhöhung der Temperatur wächst die Oxydationsgeschwindigkeit. — Vf. untersuchte die Einw. von H_2O_2 auf Indigo, Ferri- und Ferrocyankalium und fand: 1. $K_4Fe(CN)_6$ wird durch eine neutrale H_2O_2-Lsg. in $K_3Fe(CN)_6$ verwandelt unter Freiwerden von KOH; 2. behandelt man eine ätzalkalische Lsg. von $K_3Fe(CN)_6$ mit überschüssigem H_2O_2, so ändert die Fl. sofort ihre Farbe und wird schließlich farblos. Beim Stehen oder Erwärmen entwickelt sie O und wird gelb, wegen der Bildung von $K_4Fe(CN)_6$. Offenbar bildet sich zuerst eine Verb. von $K_3Fe(CN)_6$ mit H_2O_2, die dann in O und $K_4Fe(CN)_6$ zerfällt. 3. Bei Ggw. verd. H_2SO_4 entfärbt H_2O_2 ein mittleres Küpenblau (0,5 g Indigotin pro qm) bei 70° in etwa 15 Stdn. In der Kälte verläuft aber die Entfärbung sehr langsam. 4. Bei Ggw. von NaOH erfolgt die Entfärbung bei 70° während 2½ Stdn., d. h. also ungefähr 5 mal so schnell als in saurer Lsg. — Behandelt man ein dunkles Küpenblau (2 g Indigo pro qm) mit einer Mischung von 1 bis 5 Proz. $K_3Fe(CN)_6$ und 3 Proz. NaOH, so beobachtet man folgende Erscheinung: das Blau wird zuerst dunkelviolett, trübt sich dann, wird rötlichviolett und zuletzt blaßrosa. Wäscht man nun den Stoff mit fließendem W., so wird er durch Violett wieder lebhaft blau. Erwärmt man eine dunkle Küpenfärbung mit warmer, 2%iger NaOH, so färbt sich die Fl. schnell rosa. In dieser Fl. kann man weiße Baumwolle direkt färben: der Stoff färbt sich zuerst rosa und wird beim Spülen lebhaft blau. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen Farbstoff, der aus einem der Begleitkörper des natürlichen Indigo bei der Red. in der Küpe entstanden sein muß, denn künstlicher Indigo oder Indigorot geben bei der Behandlung mit NaOH keinen Rosafarbstoff ab. *Lw.*

W. Schaposchnikoff und W. Kadygrob. Das saure Indigoätzbad ohne Oxalsäure[1]). — In der Zeitschrift des Technologenvereins zu Petersburg schlugen im Jahre 1902 Schaposchnikoff und Michirejeff vor, beim Küpenätzen die Reagenzien anders als bisher zu verteilen, die Druckfarbe soll nämlich aus einem Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und K-Oxalat bestehen, das saure Bad aber nur H_2SO_4 enthalten. Jetzt teilen die Vff. die Vorschriften für die Ausführung des Verfahrens mit. Für *Ätzweiß* werden 103 g K-Oxalat und 87 g $K_2Cr_2O_7$ in 250 g heißem W. gelöst und mit 560 g Leiogomwasser 1/1 verdickt. Die Farbe wird durch Baumwollzeug filtriert. Für Ätzgelb werden 50 g $PbCrO_4$ (75 Proz. Teig) mit 210 g Blutalbumin 2/3, 170 g Tragantschleim 6%ig und 40 g W. angerührt, dann setzt man 60 g $K_2Cr_2O_7$ und 50 g K-Oxalat, feingepulvert und durchgesiebt, hinzu. Die Farbe wird zweimal durch ein feines Sieb gerieben. Das Säurebad enthält (bei 65° und einer Einwirkungsdauer von 15 Stdn.) 60 g H_2SO_4 von 66° Bé. im Liter. *Lw.*

H. A. G. Schumacher in Kiel. Verfahren zur Erzeugung eines Rosa auf Indigo. [D. R.-P. Nr. 148501][2]). — Man setzt dem in der Blaudruckerei zum Aufdruck der Muster dienenden Reservepapp Thiazinrot R zu. Nach der Erzeugung der Grundfarbe entfernt man den Papp durch Absäuern und Wässern. *Oett.*

---

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 374—377; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1583. — [2]) Patentbl. 25, 354.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Bromindigo. [D. R.-P. Nr. 149 899][1]). — Läßt man Pyridinbromid, $C_5H_5NBr_2$, auf Indigo einwirken, so erhält man *Bromindigo*. Der entstehende HBr wird von dem gleichzeitig frei werdenden Pyridin gebunden. Die Rk. kann daher in den einfachsten App., z. B. in offenen Kugelmühlen, durchgeführt werden ohne den geringsten Verlust an HBr oder Pyridin. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Bromsubstitutionsprodukten der Indigofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 149 940][2]). — Durch innige Vermischung von Indigo oder dessen Homologen mit Bromstärke erhält man je nach der angewendeten Menge von Bromstärke Mono- oder Polybromsubstitutionsprodd. dieser Farbstoffe. Der entstehende HBr wird von der Stärke festgehalten und schließt dieselbe auf, so daß diese leicht durch Auskochen mit W. von dem *gebromten Indigofarbstoff* getrennt werden kann. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo. [D. R.-P. Nr. 149 941][3]). — Durch Einw. von Brom (wäss. oder als Fl.) auf Indigo von ungefähr 20 bis 50 Proz. Wassergehalt, eventuell bei Ggw. eines indifferenten Mittels (Sand), erhält man *Bromindigo*. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo. [D. R.-P. Nr. 149 983][4]). — Indigo oder Indigoweiß werden mit oder ohne Diaphragma in mit HBr (eventuell noch Bromiden) versetzter wäss. oder schwefelsaurer Suspension der Elektrolyse ausgesetzt. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo. [D. R.-P. Nr. 149 989][5]). — Man läßt Br auf Indigo bei Ggw. von konz. HCl oder HBr einwirken. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung bromierter Indigos. [D. R.-P. Nr. 151 866][6]). Läßt man Brom auf Indigosulfat in Ggw. einer weder dissoziierend noch sulfurierend wirkenden wäss. Schwefelsäure einwirken, so erhält man *bromhaltige Indigofarbstoffe*. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von bromiertem Indigo. [D. R.-P. Nr. 154 511][7]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 151 866[8]) wird eine verdünntere H_2SO_4 angewendet, so zwar, daß die Bildung von Bromisatin möglichst verhindert wird. *Oett.*

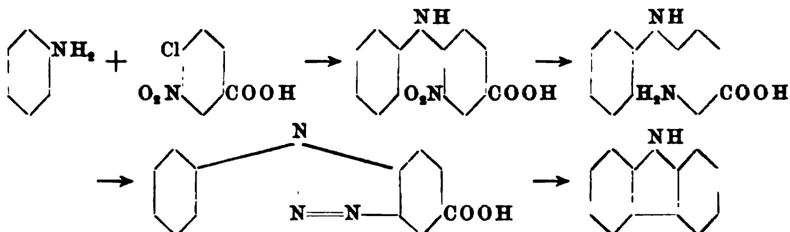
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Reduktion der Bromsubstitutionsprodukte von Indigo. [D. R.-P. Nr. 145 602][9]). — Red. man Bromsubstitutionsprodd. von Indigo nach dem Verfahren des Patentes Nr. 139 567[10]) elektrolytisch bei Ggw. von Sulfiten, so erhält man die Leukoverbb. in festem, gut

[1]) Patentbl. 25, 523. — [2]) Daselbst, S. 523. — [3]) Daselbst, S. 459. — [4]) Daselbst, S. 523. — [5]) Daselbst, S. 575. — [6]) Daselbst, S. 1058. — [7]) Daselbst, S. 1659. — [8]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [9]) Patentbl. 25, 204. — [10]) Daselbst 24, 578.

haltbarem Zustande. Dieselben verhalten sich wie Indigoweiß selbst. Die Bromsubstitutionsprodd. des Indigos erhält man durch Einw. von Br auf Indigo bei Ggw. oder Ausschluß von W., durch Einw. von Br auf Indigweiß oder aus bromiertem Indoxyl oder durch Elektrolyse von Bromwasserstoff bei Ggw. von Indigo, wobei der elektrolytische H in saurer Lsg. ohne Einw. auf Bromindigo ist. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. R. Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten der Homologen des Indigos. [D. R.-P. Nr. 154338][1]). — Durch Einw. von Br auf *Indigo* und dessen Homologe bei Ggw. von W. und Halogenwasserstoffsäuren, H_2SO_4 oder H_3PO_4, erhält man Indigofarbstoffe, welche das Br relativ fest und somit im Kern gebunden enthalten. *Oett.*

E. Delétra u. F. Ullmann. Über einige Carbazole[2]). — Graebe und Ullmann[3]) zeigten, daß Phenazimidobenzol beim Erwärmen auf 360° 2 At. N verliert und sich fast vollständig in Carbazol verwandelt. D. Kohan[4]) erhielt auf diese Weise Cl- und Naphtocarbazole. Vff. gelang es nun jetzt, auf demselben Wege Methyl-, Amido- und Nitroäthylderivate des Carbazols darzustellen. Meistens gingen sie von der *3-Nitro-4-chlorbenzoësäure*[5]) aus, die nacheinander mit einem aromatischen Amin kondensiert, nach Reduktion der NO_2-Gruppe diazotiert und dann erhitzt wurde, nach dem allgemeinen Schema:

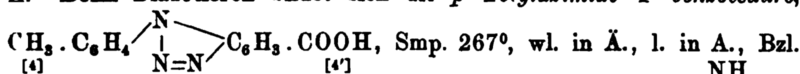


Es wurden die folgenden Verbb. dargestellt. Aus 3-Nitro-4-chlorbenzoësäure und o-Toluidin wurde durch Erhitzen mit wasserfreiem Na-Acetat während 6 bis 7 Stdn. die *o-Tolylphenylamino-2'-nitro-4'-carbonsäure*[6]), Smp. 212°, erhalten, die durch eine kochende Na_2S-Lsg. zur *o-Tolylphenylamin-2'-amino-4'-carbonsäure* von Heidensleben, Smp. 167°, red. wurde. Beim Diazotieren wurde aus ihr die *o-Tolylazimido-4'-benzoësäure*, $\underset{[2]}{CH_3} . C_6H_4 \langle {N \atop N=N} \rangle C_6H_3-\underset{[4]}{COOH}$, durchsichtige, nadelförmige Kriställchen, Smp. 204°, unl. in kochendem W., l. in Essigsäure und A., erhalten. Erhitzt man sie mit dem doppelten Gew. an CaO, so geht sie in *o-Methylcarbazol*, $\underset{[2]}{CH_3} . C_6H_3 \overset{NH}{\triangle} C_6H_4$, weiße, tafelförmige Kristalle, Smp. 120°, unl. in W., l. in Essigsäure, sll. in A., Ä., über. Daneben bildet sich etwas Acridin. Das *Pikrat des Methylcarbazols*,

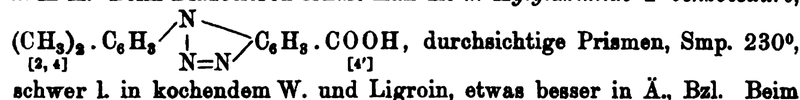
---

[1]) Patentbl. 25, 1659. — [2]) Arch. ph. nat. [4] 17, 78—92. — [3]) Ann. Chem. 291, 16; JB. f. 1896, S. 1122. — [4]) Doktordissertation, Genf 1899. — [5]) Hübner, Zeitschr. Chem. 1866, S. 615; JB. f. 1866, S. 343. — [6]) Heidensleben, Ber. 23, 3452; JB. f. 1890, S. 1780.

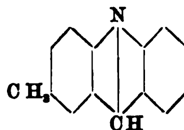
$C_{19}H_{14}N_4O_7$, rote Nadeln, Smp. 143°, l. in A., Bzl. — Auf analoge Weise entsteht aus der Nitrochlorbenzoësäure und p-Toluidin die p-Tolylphenyl-amino-2′-nitro-4′-carbonsäure von Schöpff[1]), rote Nadeln, Smp. 257°. Durch Al-Pulver wird die alkalische Lsg. zur *p-Tolylphenylamin-2′-amido-4-carbonsäure*, $\underset{[4]}{CH_3} . C_6H_4 . NH . C_6H_3 . \underset{[2']}{NH_2} . \underset{[4']}{COOH}$, red., farblose, spießartige Nädelchen, Smp. 183°, fast unl. in W., l. in Essigsäure und A. Beim Diazotieren bildet sich die *p-Tolylazimido-4′-benzoësäure*,



$\underset{[4]}{CH_3} . C_6H_4 \langle N \cdot N{=}N \rangle C_6H_3 . \underset{[4']}{COOH}$, Smp. 267°, wl. in Ä., l. in A., Bzl. Beim Destillieren erhält man das *p-Methylcarbazol*, $\underset{[4]}{CH_3} . C_6H_3 \langle NH \rangle C_6H_4$, glänzende Schuppen, Smp. 103°, wl. in Ligroin, l. in A., Ä. Sein *Pikrat*, $C_{19}H_{14}N_4O_7$, hellrote Nadeln, Smp. 180°, l. in A., Bzl. — Aus Nitrochlorbenzoësäure und m-Xylidin entsteht die *m-Xylylphenylamin-2′-nitro-4-carbonsäure*, $\underset{[2,4]}{(CH_3)_2} . C_6H_3 . NH . C_6H_3 . \underset{[2']}{NO_2} . \underset{[4']}{COOH}$, kristallinisches, hellrotes Pulver, Smp. 213°, schwer l. in heißem W., l. in A., Bzl. Al-Pulver führt sie in *m-Xylylphenylamin-2′-amido-4′-carbonsäure*, $C_{15}H_{16}N_2O_2$, über, kristallinische Masse, Smp. 179°, schwer l. in Ä., Bzl., ll. in A. Beim Diazotieren erhält man die *m-Xylylazimido-4′-benzoësäure*,



$\underset{[2,4]}{(CH_3)_2} . C_6H_3 \langle N \cdot N{=}N \rangle C_6H_3 . \underset{[4']}{COOH}$, durchsichtige Prismen, Smp. 230°, schwer l. in kochendem W. und Ligroin, etwas besser in Ä., Bzl. Beim Destillieren entsteht das *o-p-Dimethylcarbazol*, $\underset{[2,4]}{(CH_3)_2} . C_6H_2 \langle NH \rangle C_6H_4$, weißes, kristallinisches Pulver, Smp. 95°, unl. in kochendem W., sll. in Ä., A. Sein *Pikrat*, $C_{20}H_{16}N_4O_7$, rote Nadeln, Smp. 188°, ll. in A., Bzl. Neben dem Carbazol bildet sich noch *p-Methylacridin*,



gelbliche Nadeln, Smp. 132°. Durch Reduktion des 2,4-Dinitrodiphenylamins wurde *2-Amino-4-nitrodiphenylamin*, $C_{12}H_{11}N_3O_2$, braune Nadeln, Smp. 134° [nach Nietzki[2]) Smp. 125°], erhalten, das beim Diazotieren *Azimido-4-nitrophenylbenzol*, graue Nadeln, Smp. 168°, liefert. Es gelang nicht, aus diesem Nitrazimid beim Destillieren das entsprechende Nitrocarbazol zu erhalten, daher wurde es in das *Phenylazimid-4-amidobenzol* durch $SnCl_2$ und HCl übergeführt. Da sich diese Verb. beim Erhitzen zers., wurde sie, um eine zu schnelle Oxydation zu vermeiden, in Paraffinöl suspendiert und auf 320 bis 330° erhitzt, wobei *p-Amido-*



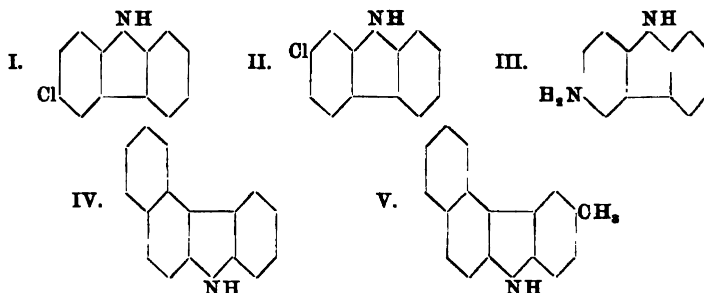
carbazol, $NH_2 . C_6H_3 \langle NH \rangle C_6H_4$, durchsichtige, farblose, Schuppen, Smp.

---

[1]) Ber. 22, 3288; JB. f. 1889, S. 1664. — [2]) Ber. 28, 2971; JB. f. 1895, S. 2475.

254°, l. in A., Ä., Essigsäure, erhalten wurde, von dem ein *Sulfat* und ein *Pikrat*, $C_{18}H_{13}N_5O_7$, Smp. 220° unter Zers., dargestellt worden sind. Mit Acetanhydrid gibt es das *Acetyl-p-amidocarbazol*, $CH_3CONH . C_6H_3 \overset{NH}{\triangle} C_6H_4$, silberglänzende Schuppen, Smp. 217°, unl. in kochendem W., ll. in A., Essigsäure. Das Amidocarbazol läßt sich diazotieren und gibt beim Kuppeln mit β-Naphtol einen roten Farbstoff von der Formel $C_6H_4 \overset{NH}{\triangle} C_6H_3 . N{=}N . C_{10}H_6 . OH$. — Aus 2, 4-Dinitrochlorbenzol und Äthylanilin wurde das *2,4-Dinitroäthyldiphenylamin*, $(NO_2)_2 . C_6H_3 . N . C_2H_5 . C_6H_5$, spießartige, korallenrote Kristalle, Smp. 97,5°, wl. in kochendem W., Ä., sll. in Bzl., erhalten. Es wird am besten durch $NH_4 . SH$ in einem H_2S-Strome red., wobei das *2-Amido-4-nitroäthyldiphenylamin*, $\underset{[2]}{NH_2} . \underset{[4]}{NO_2} . C_6H_3 . NC_2H_5 . C_6H_5$, dunkelrote Kristalle. Smp. 86,5°, unl. in W., ll. in Ä., A., entsteht. Sein *Sulfat*, braungelbe Plättchen, Smp. 98°. Diazotiert man dieses Sulfat und erhitzt die Diazoverb. mit Cu-Pulver, so entsteht das *p-Nitroäthylcarbazol*, $\underset{[4]}{NO_2} . C_6H_3 \overset{NC_2H_5}{\triangle} C_6H_4$, rotes, kristallinisches Pulver, Smp. 108°, sll. in Bzl., Essigsäure, wl. in Ä., A. Es gibt kein Pikrat. *Lw.*

Fritz Ullmann. Studien in der Carbazolreihe [1]). — Inhaltlich ist diese Abhandlung identisch mit der vorstehend referierten. Von dargestellten Verbb. sind noch folgende nachzutragen: *4-Chlor-2-nitro-1-diphenylamin*, $Cl{-}C_6H_3{<}^{NH-C_6H_5}_{NO_2}$, Smp. 61°. *4-Chlor-2-amino-1-diphenylamin*, $Cl . C_6H_3{<}^{NH . C_6H_5}_{NH_2}$, Smp. 82°. *4-Chlorphenazimidobenzol*, $Cl . C_6H_3{<}^{N-C_6H_5}_{N=N}$, Smp. 142°. *3-Chlorcarbazol* (I), Smp. 201,5°.



2-Chlorcarbazol (II), Smp. 244°. *4-Nitro-2-aminodiphenylamin*, $C_{12}H_{11}N_3O_2$, Smp. 133 bis 134° [nach Nietzki [2]) 125°]. *4-Nitrophenaziminobenzol*, Smp. 167°. *4-Aminophenaziminobenzol*, Smp. 159°. *3-Aminocarbazol* (III), Smp. 254°. *3-Acetaminocarbazol*, $C_{14}H_{12}N_2O$, Smp. 217°. *1,2-Naphtocarbazol* (IV), Smp. 134,5° [identisch mit dem von Schöpff [3])

[1]) Ann. Chem. **332**, 82—104. — [2]) Ber. **28**, 2971; JB. f. 1895, S. 2475. — [3]) Ber. **29**, 269; JB. f. 1896, S. 1279.

gewonnenen]. *Benzoylnaphtocarbazol*, Smp. 191° (nach Schöpff 170°). *p-Tolylaziminonaphtalin*, $C_{17}H_{13}N_3$, Smp. 145°. *1,2-Naphto-2'-methylcarbazol* (V), Smp. 181°. *Naphtomethylcarbazolpikrat*, $C_{23}H_{16}O_7N_4$, Smp. 212°. *Lw.*

R. Escales. Über Tetraamidocarbazole[1]). — Ciamician und Silber[2]) bewiesen, daß das von Graebe[3]) beim Eintragen von Carbazol in konz. HNO_3 erhaltene *Tetranitrocarbazol* ein Gemisch von vier Isomeren, α-, β-, γ- und δ-, ist. Vf. wiederholte zusammen mit Wolgast die Darst., trennte die Isomeren, stellte sie rein dar und untersuchte auch die Reduktion dieser Nitroverbb. Die α-Verb. hat den Smp. 285 bis 286° (nach Ciamician 308°), die β-Verb. 273° (unscharf, Ciamician gibt 320° an), die γ-Verb. etwa 275° unter Zers. (nach Ciamician 285°) und die δ-Verb. ließ sich nicht umkristallisieren. Die Reduktion wurde mit $SnCl_2$-Eisessig-HCl-Lsg. ausgeführt, die freien Basen ließen sich aber schwer isolieren, weil sie sehr luftempfindlich sind, deshalb sind ihre HCl-Salze dargestellt worden. *Lw.*

G. Plancher und O. Carrasco. Über die Darstellung und die Umwandlungen einiger Körper aus der Tetrahydrocarbazolreihe[4]). — Das Phenylhydrazon des Menthons, $Sdp._{15}$ 203 bis 205°, liefert nach 10stündigem Kochen mit alkoh. Chlorzink-Lsg. *4-Methyl-7-isopropyl-$\varDelta_n$-carbazolenin*, $C_{16}H_{21}N$, $Sdp._{14}$ 170 bis 171°, erstarrt in der Kälte, gibt ein Pikrat vom Smp. 166 bis 167°, bildet mit Jodmethyl ein *Jodmethylat*, $C_{17}H_{24}NJ$ (Smp. 209 bis 210°). Aus diesem entsteht mit AgCl ein *Chlormethylat*. Das *3-Isopropyl-6-methyltetrahydrocarbazol*, $C_{16}H_{21}N$, $Sdp._{14}$ 202 bis 204°, gibt ein Pikrat vom Smp. 164 bis 165°. — Das Phenylhydrazon des β-Methylketocyklohexamethylens wurde in alkoh. Lsg. mit H_2SO_4 kondensiert. Es entsteht *6-Methyltetrahydrocarbazol* oder *4-Methyltetrahydrocarbazol*, $C_{13}H_5N$, rhombische Kristalle, Smp. 98 bis 99°. Es bildet mit Jodmethyl *N-4-(oder 6-)trimethyl-$\varDelta_2$-carbazolenin*, $C_{14}H_{19}N$ (Pikrat vom Smp. 143 bis 144°). Dieses liefert mit Chlf. bei Ggw. von Na-Äthylat eine *chlorhaltige Base*, $C_{14}H_5NCl_2$, Smp. 125 bis 126°; *Pikrat*, Smp. 162 bis 163°. Mit HJ bildet Methyltetrahydrocarbazol *6-(oder 4-)Methylcarbazolin*, $C_{13}H_{17}N$, Smp. 102 bis 103°; Bromhydrat (Smp. 230 bis 231°); Jodhydrat (Smp. 227 bis 229°). *Ba.*

Pyrazol- und Benzopyrazol- oder Indazolgruppe.

Ludwig Knorr. Über Aminopyrazole[5]). — Da Behrend und Wollers[6]) Salze des 4-Aminopyrazols dargestellt haben, beeilt sich der Vf., die folgenden Resultate seiner Untersuchungen mitzuteilen, die er ausführlich in den Ann. Chem. darlegen wird. Er erhielt das *4-Aminopyrazol* selbst, das Wollers nicht erhalten konnte, indem er es im H-Strom sublimierte. Smp. 80 bis 82°. Ferner sein *HCl-Salz*, $C_6H_5N_3 \cdot 2HCl$, *Pikrat*, Smp. 193 bis 194°, *Pikrolonat*, Smp. 242°, *Dibenzoyl-*

---

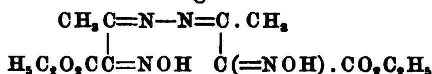
[1]) Ber. 37, 3596—3598. — [2]) Gazz. chim. ital. 12, 277; JB. f. 1882, S. 549. — [3]) Ann. Chem. 202, 26; JB. f. 1880, S. 553. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. 13, I, 632—636. — [5]) Ber. 37, 3520—3525. — [6]) Ann. Chem. 323, 279 (1902).

derivat, Smp. 173°, und das *Nitrat*, $C_3H_5N_3 . 2HNO_3$, wasserfrei, entgegen der Annahme von Wollers. Aus der Pyrazol-4-diazoniumchlorid-Lsg. konnte vermittelst KJ das schon bekannte Jodpyrazol, Smp. 108,5°, erhalten werden. Das *3(5)-Aminopyrazol*, $Sdp._{753}$ 282°, $Sdp._{122}$ 218°, wurde aus der Pyrazol-3(5)-carbonsäure nach der Methode von Curtius über den *Äthylester*, Smp. 160°, das *Hydrazid*, Smp. 175°, *Azid*, Zersetzungsp. etwa 143°, und das *Urethan* des Aminopyrazols, Smp. 153°, erhalten. Analog wurde das *3,5-Diaminopyrazol*, ein unkristallisierbares Öl, aus der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure über das Hydrazid, Azid und das Urethan des 3,5-Diaminopyrazols, Smp. 222°, erhalten. Von seinen Derivaten wurden dargestellt und analysiert der *Pyrazol-3,5-diharnstoff*, das *3,5-Dibenzaldiaminopyrazol* und das *3,5-Dibenzoyldiaminopyrazol*, von denen nur das letztere einen Smp., 207 bis 208°, besitzt. *Lw.*

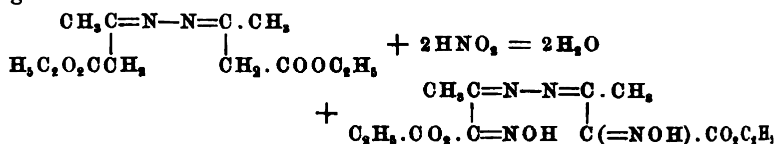
Ludwig Wolff. Über Azine von β-Ketonsäureestern [1]). — Betti [2]) hat aus Isonitrosoacetessigester und N_2H_4 einen Körper erhalten, den er als Bisdiazoessigester von der Formel:



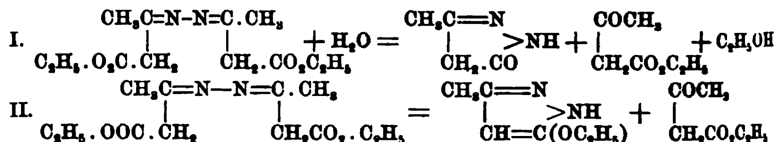
bezeichnete, während der Vf. in der vorliegenden Arbeit beweist, daß er ein Azin des Isonitrosoacetessigesters:



ist. Es spricht dafür die Übereinstimmung im Verhalten des Acet- und Isonitrosoacetessigesters, sowie der Umstand, daß das Azin des Acetessigesters mittels HNO_2 in das Azin des Isonitrosoacetessigesters übergeht nach der Rk.:



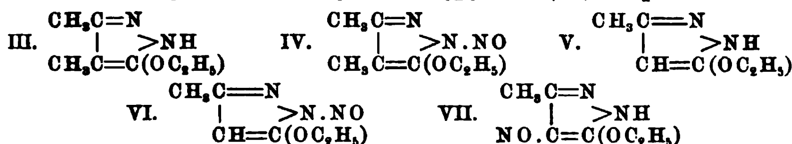
Ebenso ist das von Betti dargestellte Bisdiazoaceton wahrscheinlich das Azin des Isonitrosoacetons. Verd. Mineralsäuren führen das Azin des Acetessigesters in Methylpyrazolon, Acetessigester und Methyläthoxypyrazol über nach den Rkk.:



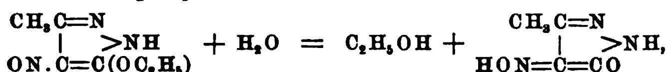
Wahrscheinlich auf dieselben Spaltungsrkk. läßt sich zurückführen die Bildung einer Verb. $C_8H_8O_2N_2$, Smp. 246°, beim Erhitzen des Azins des Acetessigesters mit NaOH auf 170° und einer Verb. $C_8H_{10}O_3N_2$, Smp. 131°, bei der Einw. kalter NaOH. Es wurden folgende Verbb. dar-

[1]) Ber. 37, 2827—2836. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, I, 179; 32, II, 146.

gestellt: *Azin des Acetessigesters*, $C_2H_5CO_2.CH_2.C(CH_3){=}N{-}N{=}C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, Smp. 47 bis 48°. *Azin des Methylacetessigesters*, bei — 20° noch nicht erstarrend, bei 170 bis 200° in kristallinische Prodd. zerfallend. *Azin des Isonitrosoacetessigesters*, $C_2H_5CO_2.C(=NOH).C(CH_3){=}N.N{=}C(CH_3).C{\lessgtr}^{NOH}_{CO_2C_2H_5}$, Smp. 194°. *4-Isonitroso-3-methylpyrazolon*, $C_4H_5O_2N_3 + H_2O$ (das H_2O entweicht bei 105°), zers. sich bei 232° unter Bräunung. *3,4-Dimethyl-5-äthoxypyrazol* (III), Smp. 93°.



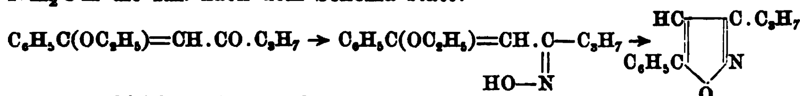
Nitrosoverb. (IV), Smp. 34°. *3,4-Dimethylpyrazolon*, Smp. 249°. *3-Methyl-5-äthoxypyrazol* (V), Smp. 66 bis 67°. *Nitrosamin* (VI), Smp. 40°. In Lsg. verwandelt sich das Nitrosamin in das isomere Nitrosoprod. (VII), das in 2 Modifikationen existiert: einer blaugrünen, Smp. etwa 100°, und einer violetten, Smp. 126 bis 127° unter langsamer Gasentwickelung. Verd. HCl oder H_2SO_4 verseifen die Verb. nach der Rk.:



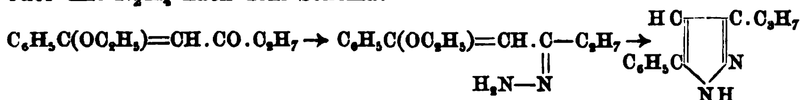
d. h. es bildet sich Isonitrosomethylpyrazolon, Smp. 232°. *Lw.*

Charles Moureu und Maurice Brachin. Über Acetylenketone. Neue Methode zur Pyrazolsynthese [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [2]). *Lw.*

Ch. Moureu und M. Brachin. *β*-Oxyalkyl- und *β*-Oxyphenyläthylenketone. Einwirkung des Hydroxylamins und des Hydrazins [3]). — Die *β*-Oxyalkyl- und *β*-Oxyphenyläthylenketone der allgemeinen Formel R–C(OR″)=CH–CO–R′, welche aus Acetylenketonen durch Kondensation mit Alkoholen und Phenolen entstehen, geben beim Erwärmen mit NH_2OH oder N_2H_4 keine Oxime und Hydrazone, sondern Isoxazole und Pyrazole. Als erste Phase ist die Bildung des Oxims bzw. Hydrazons anzunehmen, die sich aber sofort unter Verlust von Alkohol oder Phenol umlagern. So findet z. B. beim Äthoxybutyrylstyrolen mit NH_2OH die Rk. nach dem Schema statt:



oder mit N_2H_4 nach dem Schema:



Es wurden auf diese Weise die folgenden Verbb. erhalten: *3-Äthyl-5-phenylpyrazol*, $C_3HN(C_2H_5)(C_6H_5)NH$, schöne, farblose Prismen (aus

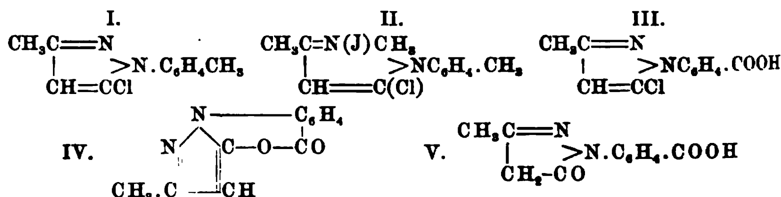
[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 170—176. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1655. — [3]) Compt. rend. 139, 294—297.

P. Ä.), Smp. 82°, Sdp.$_{17}$ 205 bis 207° (korr.). Sein *Pikrat*, feine, prismatische Nadeln, Smp. 146°. *3-Propyl-5-phenylpyrazol*, $C_3HN(C_3H_7)(C_6H_5)NH$, Smp. 68°, Sdp.$_{20}$ 212 bis 215°. Sein *Pikrat*, rhomboidale Tafeln, Smp. 105°. *Lw.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Phenylmethylamidochlorpyrazol. [D. R.-P. Nr. 153861][1]. — 1-Phenyl-3-methyl-4-arylazo-5-chlorpyrazole werden mit sauren Reduktionsmitteln zu *Phenylmethylamidochlorpyrazol* red., welches durch Methylierung und Einw. von Alkali in das *Phenyldimethylamidopyrazolon* übergeführt werden kann. Bei der Red. des Azokörpers mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht nur *Phenylmethylbenzolazopyrazol.* *Sd.*

James Mc. Connan. Notiz über das 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol[2]. — Da sich die Angaben von Knorr und Jochheim[3] über das *1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol* und seine Salze nicht mit denen von Posner[4] decken, wiederholte der Vf. die Versuche. Er fand für die Base Sdp.$_{747}$ 287 bis 290° (Posner 278 bis 280°), Smp. des HCl-Salzes etwa 90° (Posner 52 bis 53°), *$PtCl_4$-Salz*, $(C_{12}H_{14}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, Smp. 195 bis 196° unter Zers., $HAuCl_4$-Salz, Smp. 133°, *Pikrat*, $C_{18}H_{17}O_7N_5$, Smp. 116° (Posner 100 bis 103°), *Pikrolonat*, Smp. 120° unter Zers. Vf. fand also alle Angaben von Jochheim bestätigt und nimmt an, daß Posner wahrscheinlich mit einem Methylacetylaceton gearbeitet hat, das durch Acetylaceton verunreinigt war, wodurch sich seine niedrigeren Zahlen erklären. *Lw.*

A. Michaelis und C. Eisenschmidt. Über das 1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und die 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-Bz-o-carbonsäure[5]. — Durch Erhitzen von o-Tolylmethylpyrazolon mit $POCl_3$ im Einschmelzrohr wird das *1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (I), Smp. 56°, erhalten. Sein *Jodmethylat* (II), Smp. 231 bis 232°.



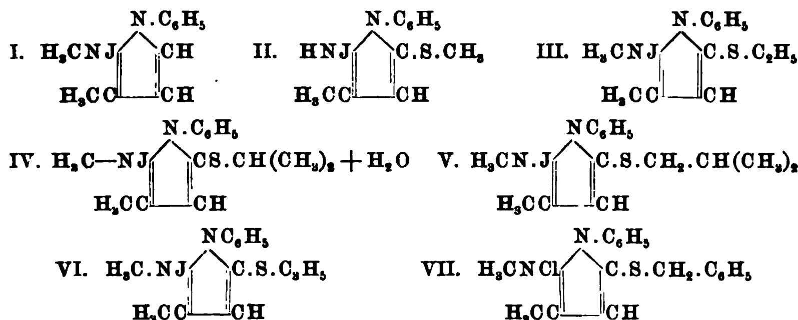
Aus dem Jodmethylat entsteht durch AgCl das *Chlormethylat*, $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 + 2H_2O$, das bei 112° die $2H_2O$ verliert und bei 210° schm. Das *Pikrat*, $C_{12}H_{14}N_2Cl . O . C_6H_2(NO_2)_3$, entsteht beim Vermischen von wäss. Pikrinsäurelsg. und einer Lsg. des Chlormethylats. Durch Oxydation des o-Tolylmethylchlorpyrazols in H_2SO_4-Lsg. durch wäss. CrO_3-Lsg. entsteht die *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-Bz-o-carbonsäure* (III), Smp. 169°. *Ba-Salz*, $(C_{11}H_8N_2ClO_2)_2Ba + 3H_2O$, *Ca-Salz*, $(C_{11}H_8N_2ClO_2)_2Ca$, *Äthylester*, $C_4H_4ClN_2 . C_6H_4 . COOC_2H_5$, Sdp. 315°. Beim Erhitzen der Phenylmethylchlorpyrazolcarbonsäure wird HCl abgespalten, und es entsteht das *Anhydrid* (IV), Smp. 109°, Sdp.$_{760}$ 345°.

---

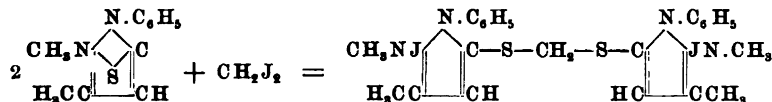
[1] Patentbl. 25, 1270. — [2] Ber. 37, 3525—3528. — [3] Ber. 36, 1277; JB. f. 1903, S. 1658. — [4] Ber. 34, 3983. — [5] Ber. 37, 2228—2231.

Beim Erhitzen mit H_2O bildet sich aus ihm die *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-Bz-o-carbonsäure* (V), Smp. 139°. *Lw.*

A. Michaelis. Untersuchungen in der Thiopyrinreihe[1]). — I. *Zur Kenntnis des Thiopyrins.* Das Thiopyrin läßt sich nach Besson[2]) einfacher als bisher darstellen, indem man in eine wäss. Lsg. von K-, Na- oder $NH_4.SH$ einen lebhaften H_2S-Strom einleitet und die Lsg. der entsprechenden Menge des Chlor- oder Jodmethylats vom Phenylmethylchlorpyrazol hinzufügt. Aus konz. Lsgg. fällt das Thiopyrin beim Erkalten sofort aus, sonst wird die Lsg. eingedampft. Es wird durch Umkristallisieren aus wenig W. gereinigt. Man kann es ferner durch Einw. von Antipyrinchlorid auf $Na_2S_2O_3$ in wäss. Lsg. erhalten, wobei die Umsetzungen stattfinden: $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = C_{11}H_{12}N_2S + 2\,NaCl + H_2SO_4$; $H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$. (Wahrscheinlich wirkt noch die frei gewordene SO_2 auf das $Na_2S_2O_3$ unter Bildung von polythionsaurem Na ein.) $Sdp._{10}$ 208°, doch geht es bei der Dest. zum größten Teil in Pseudothiopyrin, d. h. Thiomethylphenylmethylpyrazol, über. Bei gewöhnlichem Druck dest., geht es vollständig in das Pseudothiopyrin über. Es verhält sich physiologisch dem Antipyrin ähnlich. Es wurden dargestellt: *HJ-saures Thiopyrin* (I), färbt sich zwischen 180 und 190° dunkel, beginnt bei 194° zu sintern und schm. bei 202°. Bei der Dest. geht es glatt in das isomere *HJ-saure Pseudothiopyrin* (II), Smp. 174 bis 175°, über.



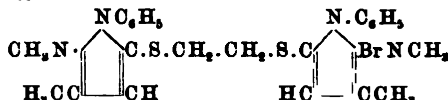
Jodalkylate des Thiopyrins: Jodäthylat (III), Smp. 158°; *Jodisopropylat* (IV), Smp. (wasserfrei) 170 bis 172°; *Jodisobutylat* (V), Smp. 117°; *Jodallylat* (VI), Smp. 125°; *Chlorbenzylat* (VII), Smp. 174 bis 175°, *Verbb. des Thiopyrins mit Methylenjodid und Äthylenbromid.* Die Rk. verläuft nach dem Schema:



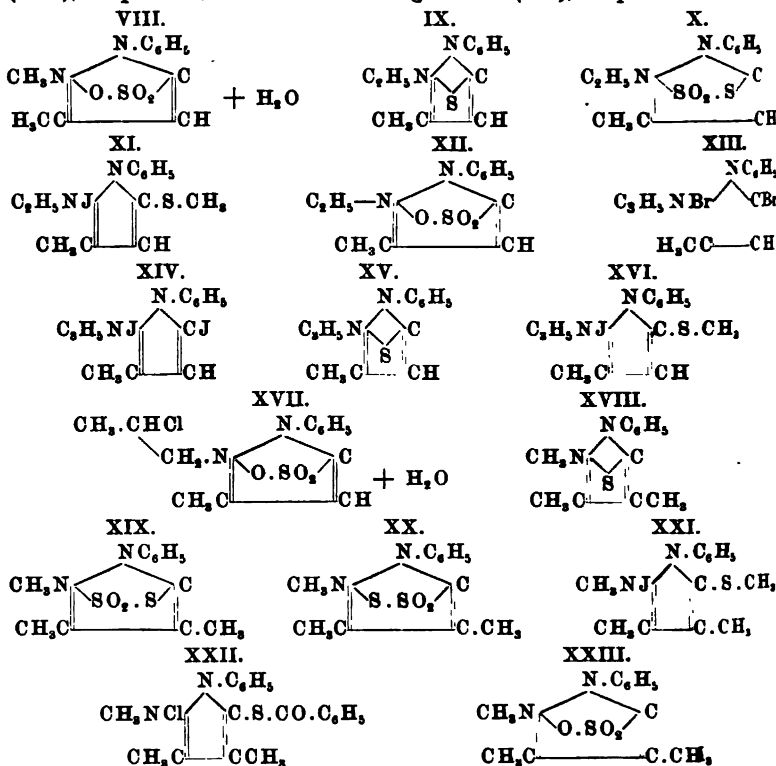
d. h. es entsteht das *Jodmethylat des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-methylenthiopyrazols*, Smp. (unter Zers.) 197°. Durch HCl entsteht daraus das

[1]) Ann. Chem. 331, 197—244. — [2]) Über das Thiomethylpyrazol und dessen Homologe, Inaug.-Diss. Rostock, 1903.

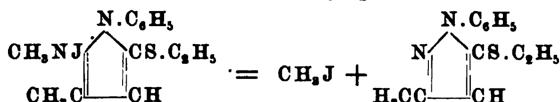
Chlormethylat, Smp. 201°. *Brommethylat des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-äthylenthiopyrazols*:



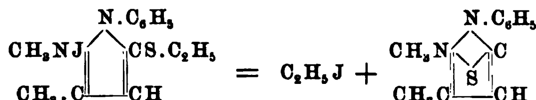
Smp. 176°. *Thiopyrintrioxyd* (VIII) (durch Oxydation von Thiopyrin oder aus Antipyrinchlorid und Na_2SO_3 erhalten). II. *Über homologe Thiopyrine. Äthylthiopyrin (1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-2,5-thiopyrazol)* (IX), Smp. 171°, gibt mit SO_2 die Verb. von der Formel X, Smp. (unter Zers.) 113°. *Jodmethylat des Äthylthiopyrins* (XI), Smp. 203°. *Äthylthiopyrintrioxyd (1-phenyl-3-methyl-2,5-pyrazolsulfonsaures Äthylammonium)* (XII), Smp. (unter Zers.) 257°. *Bromallylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-brompyrazols* (XIII), Smp. 196°. *Chlorallylat des Phenylmethylbrompyrazols*, Smp. 182°. *Jodallylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazols* (XIV), Smp. (unter Aufschäumen) 203°. *Chlorallylat des Phenylmethyljodpyrazols*, Smp. 193 bis 194°. *Allylthiopyrin* (XV), Smp. 123°; sein *Jodmethylat* (XVI), Smp. 142°. *Monochlorpropylthiopyrintrioxyd* (XVII), Smp. 244°. *Methylthiopyrin (1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-2,5-thiopyrazol)* (XVIII), Smp. 129°, und seine Salze: *HCl-Salz* und *PtCl₄-Doppelsalz*, $(C_{12}H_{14}N_2S, HCl)_2 . PtCl_4 + 2 H_2O$, Smp. 226°. Mit SO_2 gibt es eine leicht zers. Verb. (XIX), Smp. 145°, und eine beständige Verb. (XX), Smp. 203°.



Jodalkylate des Methylthiopyrins: *Jodmethylat* (XXI), Smp. 167°. *Chlormethylat*, $C_{12}H_{14}N_2S \cdot CH_3Cl$, Smp. 91°, und sein *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $(C_{12}H_{14}N_2S, CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, Smp. 256°. *Jodäthylat*, Smp. 125°. *Chlorbenzoylat* (XXII), Smp. 72°. *Methylthiopyrintrioxyd* (1-phenyl-3,4-dimethylpyrazolsulfosaures Methylammonium) (XXIII), Smp. (unter Zers.) 305°. *Halogenderivate des Methylthiopyrins: Chlorid*, $C_{12}H_{14}N_2SCl_2$, und *Bromid*, $C_{12}H_{14}N_2SBr_2$, Smp. 111°. III. *Über die Pseudothiopyrine.* Die *Pseudothiopyrine* (5-Thioalkylderivate der Pyrazole) bilden sich durch Erhitzen der Jodalkylate der Thiopyrine oder durch wiederholte Dest. der Thiopyrine selbst. Es hat sich herausgestellt, daß in allen Fällen in der Hauptsache bei der Dest. der Jodalkylate das am 2. N-Atom gebundene CH_3 und das J-Atom als Jodmethyl abgespalten werden nach der Rk.:

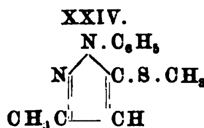


Immerhin werden auch, namentlich bei der Äthylverb., nicht unerhebliche Mengen von Jodäthyl abgespalten nach der Rk.:

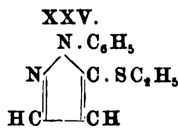


und das entstandene Thiopyrin lagert sich dann in Pseudothiopyrin (XXIV) um. Die Sdpp. der Pseudothiopyrine liegen ziemlich nahe beieinander, daher unterscheidet man sie besser durch ihre Jodmethylate, deren Smpp. weit auseinanderliegen. Oxydationsmittel führen die Pseudothiopyrine in Sulfone über, ihre Salze kristallisieren besser als die der isomeren Thiopyrine, durch Halogene werden sie substituiert, während die Thiopyrine dabei Additionsprodd. liefern; durch Erhitzen mit konz. HCl im Einschmelzrohr werden wahrscheinlich alle Pseudothiopyrine unter Abspaltung von S und Chlormethyl in Pyrazole übergeführt, durch HNO_3—H_2SO_4-Gemisch werden sie im Phenylradikal nitriert. *Homopseudothiopyrin* (1-Phenyl-5-thiomethylpyrazol) (XXV), $Sdp._{14}$ 142 bis 143°. *Pseudothiopyrin* (1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol) (XXVI), $Sdp._{760}$ 306 bis 307°, $Sdp._{30}$ 196 bis 198°, $Sdp._{16}$ 172°, $Sdp._{11}$ 165 bis 166°, und dessen Salze: *HCl-Salz*, $C_{11}H_{12}N_2S, HCl + H_2O$, Smp. 103°; *$PtCl_4$-Doppelsalz*, $(C_{11}H_{12}N_2S_2Cl)_2, PtCl_4 + 2H_2O$, Smp. 160°; *$HNO_3$-Salz*, $C_{11}H_{12}N_2S, HNO_3$, Smp. 53 bis 55°; *Pikrat*, $C_{11}H_{12}N_2S . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, Smp. 77 bis 78°. *Jodalkylate des Pseudothiopyrins: Jodäthylat* (XXVII), Smp. 203°.

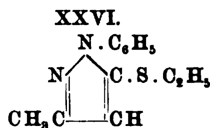
XXIV.



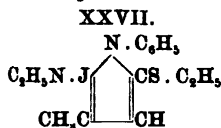
XXV.



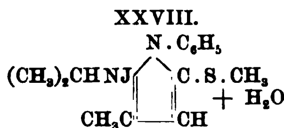
XXVI.



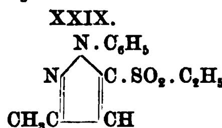
XXVII.



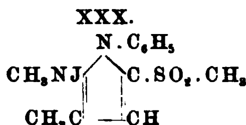
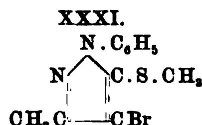
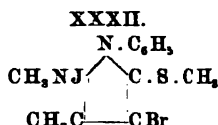
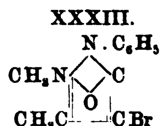
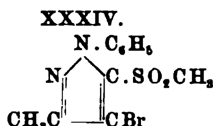
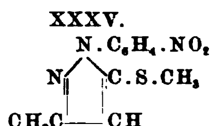
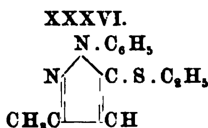
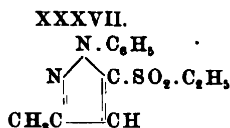
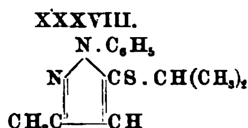
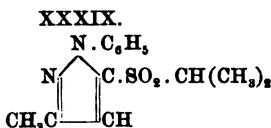
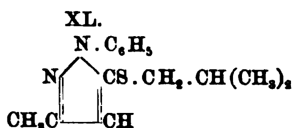
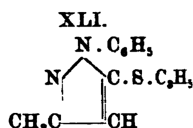
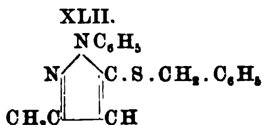
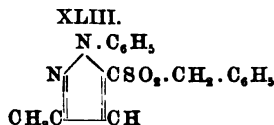
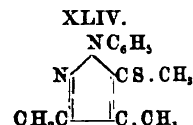
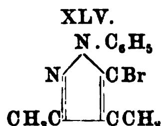
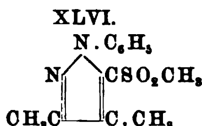
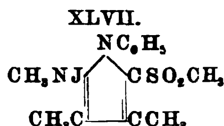
XXVIII.



XXIX.



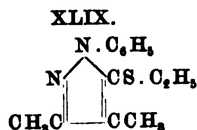
Jodisopropylat (XXVIII), Smp. 187°. *Jodisobutylat*, Smp. 189 bis 191°. *Sulfon des Pseudothiopyrins (1-Phenyl-3-methyl-5-dioxythiomethylpyrazol)* (XXIX), Smp. 89 bis 90°, und sein *Jodmethylat* (XXX), Smp. 194°.

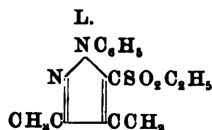



















4-Brompseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-thiomethylpyrazol) (XXXI), Smp. 52°, und sein Jodmethylat (XXXII), Smp. 179°. *4-Bromantipyrin* (schon früher von Knorr dargestellt) (XXXIII), Smp. 117°. Das *Sulfon (1 - Phenyl - 3 - methyl - 4 - brom - 5 - dioxythiomethylpyrazol)* (XXXIV), Smp. 150 bis 151°. *Nitropseudothiopyrin* (XXXV), Smp. 135 bis 136°. *Äthylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thioäthylpyrazol)* (XXXVI), $Sdp._{19-20}$ 178°, $Sdp._{760}$ 308 bis 310°; sein *Jodmethylat*, Smp. 158°. (Bei der Zers. des Thiopyrinjodäthylats entsteht ein Gemisch von Äthylpseudothiopyrin und Pseudothiopyrin, das sich durch Dest. nicht trennen läßt.) *Sulfon des Äthylpseudothiopyrins* (XXXVII), Smp. 61 bis 62°. *Isopropylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thioisopropylpyrazol)* (XXXVIII), $Sdp._{16}$ 176°, $Sdp._{760}$ 309 bis 310°; sein *Jodmethylat* kristallisiert mit 1 Mol. H_2O und schm. bei 170 bis 171°; sein *Sulfon* (XXXIX), Smp. 83°. *Isobutylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thioisobutylpyrazol)* (XL), $Sdp._{9}$ 168 bis 175°, $Sdp._{760}$ 313 bis 314°. *Allylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thioallylpyrazol)* (XLI), Smp. 56 bis 57°, $Sdp._{11}$ 184 bis 188°. *Benzylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-*

5-thiobenzylpyrazol) (XLII), Sdp.$_{20}$ 246°; sein *Jodmethylat* Smp. 175°. *Sulfon des Benzylpseudothiopyrins* (XLIII), Smp. 62°. *Pseudomethylthiopyrin (1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-thiomethylpyrazol)* (XLIV), Smp. 56°, Sdp.$_{15}$ 179°, Sdp.$_{760}$ 310°. Konz. HCl verwandelt diese Verb. bei 200° in 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol, Na und A. (noch besser Amylalkohol) führen sie in 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolin, Sdp. 280°, über. Br führt das Pseudomethylthiopyrin in das schon früher von Michaelis und Voss[1]) dargestellte *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-brompyrazol* (XLV), Smp. 51°, über. *HCl-Pseudomethylthiopyrin*, $C_{12}H_{14}N_2S.HCl$, Smp. 108°.



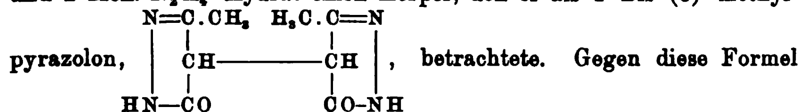




PtCl$_4$-Doppelsalz, $(C_{12}H_{14}N_2S, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, Smp. 203°. *Sulfon* (XLVI), Smp. 137°, und sein *Jodmethylat* (XLVII), Smp. 188°. Das entsprechende *Chlormethylat*, Smp. 81°, gibt ein *Pt-Doppelsalz*, Smp. 225°. Mit Br entsteht *1-Bromphenyl-3,4-dimethyl-5-dioxymethylpyrazol* (XLVIII), Smp. 178°. *Pseudoäthylmethylthiopyrin (1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-thioäthylpyrazol)* (XLIX), Sdp.$_{15}$ 180 bis 185°, Sdp.$_{760}$ 316 bis 318°; sein *Sulfon* (L), Smp. 115°. *Lw.*

René Locquin. Über Pyrazolone, welche sich von α-monosubstituierten Acetessigestern ableiten[2]). — Rotenburg[3]) erhielt aus N_2H_4-Hydrat und Methyl- bzw. Dimethylacetessigester das 3,4-Dimethyl-, bzw. 3,4,4-Trimethylpyrazolon. Vf. dehnte diese Versuche aus und erhielt folgende Verbb.: Aus Äthylacetessigester und N_2H_4-Hydrat das *Methyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5*, $C_6H_{10}ON_2$, Smp. 190 bis 191° (195 bis 196° korr.). *Methyl-3-propyl-4-pyrazolon-5*, $C_7H_{12}ON_2$, feine Nadeln, Smp. 206 bis 207° (212 bis 213° korr.), wobei es sublimiert. *Methyl-3-isobutyl-4-pyrazolon-5*, $C_8H_{14}ON_2$, feine Nadeln, Smp. 230° (237° korr.), l. in kochendem W. und A. *Methyl-3-n-amyl-4-pyrazolon-5*, $C_9H_{16}ON_2$, glänzende Lamellen, Smp. 182 bis 183°. *Methyl-3-isoamyl-4-pyrazolon-5*, $C_9H_{16}ON_2$, Blättchen, Smp. 211 bis 212° (217 bis 218° korr.). *Methyl-3-n-primär-octyl-4-pyrazolon-5*, $C_{12}H_{22}ON_2$, Lamellen mit metallischer Reflexion, Smp. 178° (182° korr.), sehr wl. in kaltem Ä. *Methyl-3-sek.-octyl-4-pyrazolon-5*, $C_{12}H_{22}ON_2$, Smp. 135° (137° korr.). *Lw.*

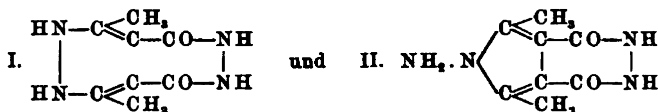
Carl Bülow. Zur Kenntnis des Curtiusschen 4-Bis-(3)-methylpyrazolons[4]). — Curtius[5]) erhielt aus 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester und 2 Moll. N_2H_4-Hydrat einen Körper, den er als 4-Bis-(3)-methylpyrazolon,



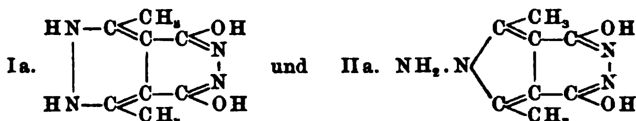
betrachtete. Gegen diese Formel spricht aber die leichte Abspaltbarkeit des N_2H_4 durch verd. Säuren, sowie der Umstand, daß der Diacetbernsteinsäureester gewöhnlich als

[1]) Ber. 34, 1304. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 760—762. — [3]) J. pr. Chem. [2] 52, 40; JB. f. 1895, S. 2249. — [4]) Ber. 37, 91—95. — [5]) J. pr. Chem. [2] 50, 519; JB. f. 1894, S. 1966.

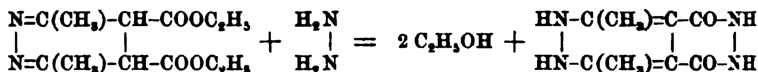
1,4-Diketon und nicht als Bis-1,3-ketosäureester reagiert. Es bleibt also für die erhaltene Verb. die Wahl zwischen den Formeln:



bzw. ihren tautomeren Enolformeln:



Die Richtigkeit der Formel I wurde dadurch erwiesen, daß Dimethylpyridazindicarbonsäureester mit N_2H_4 den Curtiusschen Körper gibt nach der Gleichung:



Mithin ist die Curtiussche Verb. als *3,6-Dimethyldihydropyridazin-4,5-dicarbonsäurecyklohydrazid* anzusprechen. Es bleibt auch beim Erhitzen auf 275° im Schmelzröhrchen unverändert, zeigt sowohl sauren als basischen Charakter und gibt ein HCl-Salz, $C_8H_{10}O_2N_4 . HCl + H_2O$. Die Wanderung der H-Atome von den C-Atomen 4 und 5 zu den N-Atomen 2 und 1 wird durch die Darst. des Tetrabenzoylderivats nach Schotten-Baumann, *Tetrabenzoyl-3,6-dimethyldihydropyridazin-4,5-dicarbonsäurecyklohydrazid*, Smp. 189 bis 191°, bewiesen. *Lw.*

C. Reichard. Über die Anwendung des Antipyrins in der Analyse (Nitritreaktionen [1]). — M. C. Schuyten [2]) berichtete vor einigen Jahren über die quantitative Bestimmung der Nitrite durch *Antipyrin.* Vf. untersuchte diese Rk. näher, indem er die von Schuyten zum Lösen des Antipyrins und Freimachen der HNO_2 verwendete Essigsäure sowohl durch anorganische Säuren, wie HCl und H_2SO_4, als auch durch organische, wie Oxal-, Wein- und Trichloressigsäure, ersetzte und die Farbennuancen studierte. Nur bei Verwendung der Trichloressigsäure ist die Farbe eine tiefgrüne, sonst ist sie eine blaugrüne, bei Weinsäure ist sie rein blau. Die blaugrüne Färbung, welche mit einer Lsg. von Antipyrin in H_2SO_4 erhalten wird, wird hellgrün unter Abscheidung eines weißlichen, hellgrünen Niederschlags und endlich gelbweiß. Ähnlich verändern sich auch die Färbungen, welche mit den anderen Säuren erhalten werden. Am schärfsten ist die Rk. bei Benutzung ganz verd. Nitritlsgg., z. B. von 1 : 1000. Vf. kommt zum Schluß, daß diese Rk., infolge der Schwankungen der Färbung, nur für qualitative Zwecke zu empfehlen ist, nicht aber für quantitative, trotz ihrer außerordentlichen Schärfe. Für quantitative Untersuchungen könnte sie nur dort in Betracht kommen, wo es sich ausschließlich um HNO_2 handelt, d. h. wo andere, eventuell störende chemische Einflüsse nicht vorhanden sind. *Lw.*

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 339—340. — [2]) Daselbst 20, 722; JB. f. 1896, S. 2093.

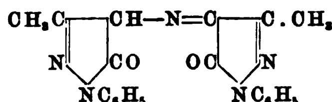
M. C. Schuyten. Über Thiosalipyrin und Thioresopyrin [1]). — Vf. wollte durch Vermischen von Na-Thiosalicylat mit Antipyrin in wäss. Lsg. und Ansäuern des Gemisches mit HCl oder Essigsäure ein *Thiosalipyrin*, $C_{11}H_{12}ON_2 . C_6H_4(COOH)(SH)$, darstellen, ebenso durch Vermengen einer Lsg. von Thioresorcin in NaOH mit Antipyrin und Ansäuern mit Essigsäure ein *Thioresopyrin*, $C_{11}H_{12}ON_2 . C_6H_4(SH)_2$. Die Versuche führten aber nicht zum Ziel, denn in beiden Fällen entstanden amorphe Niederschläge, welche sich beim Auswaschen und Trocknen zersetzten. *Lw.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer Verbindung von 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon mit Butylchloralhydrat. [D. R.-P. Nr. 150799] [2]). — Durch Zusammenschmelzen von Butylchloralhydrat und 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon und Umkristallisieren der erhaltenen Schmelze erhält man eine schön kristallisierte Verb., $C_{17}H_{24}N_3O_3Cl_3$. Dieselbe Verb. wird auch erhalten, wenn man die beiden Komponenten in Lösungsmitteln vereinigt, welche das Additionsprod. nur schwer lösen. Das erhaltene Prod. besitzt den beiden Komponenten nicht zukommende therapeutische Eigenschaften und ist hauptsächlich als ein schmerzstillendes, auf die Gehirnnerven beruhigend wirkendes Mittel wertvoll. *Oett.*

L. Bouveault und A. Wahl. Reaktionen der α,β-Diketobuttersäureester. I. Einwirkung des Phenylhydrazins [3]). — In einer früheren Abhandlung [4]) zeigten die Vff., daß die Diketobuttersäureester, $CH_3CO . CO . COOR$, in der Kälte mit Phenylhydrazin Monophenylhydrazone liefern, für die theoretisch 2 Formeln möglich sind:



Zuerst hielten sie die Formel I für richtiger, weil die CO-Gruppe in α-Stellung sich zwischen 2 negativen Gruppen befindet und daher eher reagieren soll. Es erwies sich aber, daß die Formel II richtig ist, weil beim Kochen des Monophenylhydrazons des Diketobuttersäureesters in essigsaurer Lsg. sich die *Rubazonsäure* von Knorr [5]):

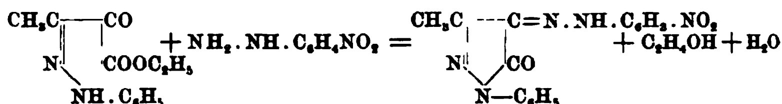


abscheidet, deren Bildung nur bei Formel II möglich ist. Jetzt beweisen Vff. das auch durch einen direkten Versuch. Läßt man nämlich auf die alkoh.-essigsaure Lsg. des Phenylhydrazons des Diketobuttersäureäthylesters p-Nitrophenylhydrazin in der Wärme einwirken, so erhält man das *p-Nitrophenylhydrazon des Methylphenylketopyrazolons*, orangefarbene, bläulich reflektierende Nadeln, Smp. 198°, das mit der von Bülow [6]) aus

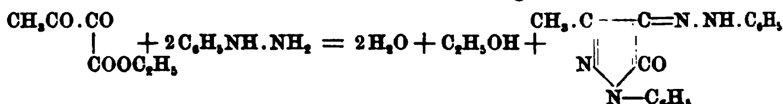
---

[1]) Hendlingen van het zevende Vlaamsch Natuur- en Geneskundig Congres, gehonden te Gent op 27. September 1903; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 176. — [2]) Patentbl. **25**, 863. — [3]) Compt. rend. **139**, 134—136. — [4]) Daselbst **138**, 1221. — [5]) Ann. Chem. **238**, 192; JB. f. 1887, S. 1709. — [6]) Ber. **31**, 3128; JB. f. 1898, S. 2525.

Phenylhydrazin und p-Nitrobenzolazoacetessigäthylester erhaltenen Verb. identisch ist. Es folgt also daraus, daß hier die Rk. stattgefunden haben muß:

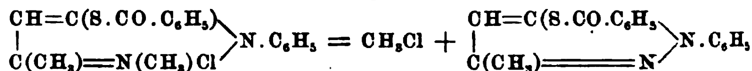


Aus diesen Versuchen folgt auch, daß die Azoderivate, welche sich vom Acetessigester ableiten, wirklich Hydrazoverbb. sind, wie V. Meyer annahm, denn es bildet sich bei der Einw. von Phenylhydrazin auf das aus Benzoldiazochlorid und Acetessigester erhaltene Prod. das Phenylhydrazomethylphenylpyrazolon, welches mit dem aus Phenylhydrazin und Diketobuttersäureester nach der Gleichung:

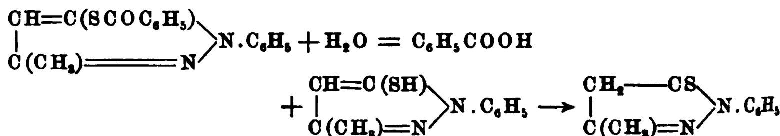


erhaltenen Prod., Smp. 157 bis 158°, identisch ist. Mithin ist seine Konstitution als Hydrazon endgültig bewiesen. *Lw.*

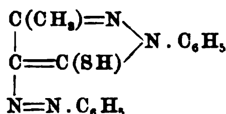
A. Michaelis und R. Pander. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon[1]). — Versuche, diesen Körper, der dem Thiopyrin zugrunde liegt, durch Erhitzen des HJ-Thiopyrins bzw. durch Abspaltung der im Pseudothiopyrin an S gebundenen CH_3-Gruppe mit Hilfe von konz. HCl zu gewinnen, schlugen fehl, weil im ersteren Falle Umlagerung in HJ-Pseudothiopyrin, im letzteren Bildung von Pyrazol stattfand. Es gelang aber bei der Dest. des Chlorbenzoylats des Thiopyrins im Vakuum, aus diesem CH_3Cl abzuspalten nach der Rk.:



Dieses *1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon*, Smp. 93°, spaltet sich beim Erhitzen mit gleichen Teilen HCl und H_2O im Einschmelzrohr auf 120° nach der Rk.:



in Benzoësäure und *1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon*, Smp. 109°, $Sdp._{760}$ 294° (unter starker Zers.), das meistens in der Mercaptanform reagiert. Mit CH_3J gibt es in methylalkoh. Lsg. das Jodmethylat des Thiopyrins, Smp. 192°, in alkalischer Lsg. Pseudothiopyrin. Mit Diazobenzolchlorid gibt es die schon früher beschriebene Azoverb.:



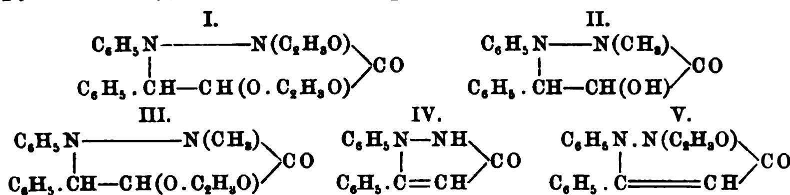
Lw.

[1]) Ber. 37, 2774—2775.

Francis Robert Japp und **William Maitland**. Einwirkung von Natriumphenylglycidat auf Phenylhydrazin [1]). — Die Einw. von Hydrazinen auf Verbb., welche die Äthylenoxydgruppe enthalten, „$\alpha\beta$-Oxydoverbb.", ist verhältnismäßig wenig studiert worden. So untersuchten Knorr und Brownsdon [2]) die Einw. von N_2H_4 auf Äthylenoxyd, Balbiano [3]) und Gerhard [4]) die von Phenylhydrazin auf Epichlorhydrin, Japp und Michie [5]) diejenige von Phenylhydrazin auf Acetdiphenylmethyloxydbuttersäure und Diphenyldimethyloxydglutarsäure. Vff. studierten jetzt die Rk. zwischen Phenylhydrazin und einer einfacheren Substanz, nämlich Phenylglycidsäure (β-Phenyl-$\alpha\beta$-oxydpropionsäure), um womöglich Verbb. von bekannter Zus. zu erhalten. Das war um so interessanter, als Erlenmeyer jun. [6]) offenbar von der Annahme ausgeht, daß die Phenylglycidsäure nicht mit Phenylhydrazin reagiert. Wegen der Unbeständigkeit der Säure wurde das Na-Salz verwendet. Es wurden folgende Verbb. erhalten: Aus Phenylhydrazin und phenylglycidsaurem Na beim Erhitzen während 9 Stdn. auf 100° im Wasserbad das *1:5-Diphenyl-4-hydroxy-3-pyrazolidon* nach der Rk.:



rechtwinklige Lamellen (aus A.) oder Nadeln (aus Bzl.), Smp. 173,5°. Die Zus. des zuerst erhaltenen Na-Salzes, aus dessen wäss. Lsg. die Substanz durch verd. H_2SO_4 frei gemacht wird, ist $C_{15}H_{13}O_2N_2Na.4H_2O$, Büschel von Nadeln (aus heißem A.). Das freie Pyrazolidon löst sich in heißer Na_2CO_3-Lsg. Man darf aber das Erwärmen nicht allzulange fortsetzen, weil sonst H_2O abgespalten und 1:5-Diphenyl-3-pyrazolon gebildet wird. Beim Kochen des Pyrazolidons mit der 10fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid entsteht das *Diacetylderivat des Diphenylhydroxypyrazolidons* (I), kurze Nadeln, Smp. 152°.



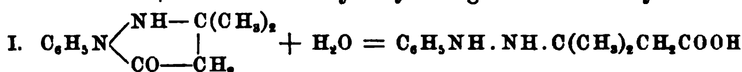
Auch diese Verb. spaltet bei der Einw. von Na_2CO_3 wie oben H_2O ab. Beim Kochen des Na-Salzes des Diphenylhydroxypyrazolidons mit Jodmethyl während 3½ Stdn. entsteht das *1:5-Diphenyl-2-methyl-4-hydroxy-3-pyrazolidon* (II), sechsseitige Kristalle (aus A.), Smp. 163 bis 164°. Aus ihm läßt sich weder beim Destillieren unter vermindertem Druck, noch beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ H_2O abspalten. Mit Acetanhydrid entsteht aus ihm das *Acetylderivat* (III), flache Prismen oder schiefe Platten, Smp. 155°. Beim Erhitzen des Diphenylhydroxypyrazolidons

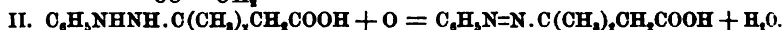
---

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1490—1496. — [2]) Ber. **35**, 4474. — [3]) Gazz. chim. ital. **17**, 176; JB. f. 1887, S. 1151. — [4]) Ber. **24**, 352; JB. f. 1891, S. 1275. — [5]) Chem. Soc. J. **83**, 283—286; JB. f. 1903, S. 1463. — [6]) Ann. Chem. **271**, 167; JB. f. 1892, S. 1981.

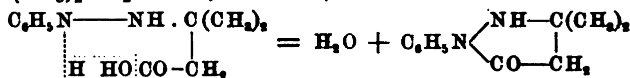
in einer vermittelst einer Sprengelluftpumpe evakuierten Röhre auf 230° wurde H_2O abgespalten und das schon von Knorr[1]) dargestellte *1:5-Diphenyl-3-pyrazolon* (IV), nadelartige Kristalle, Smp. 252°, erhalten. Dieselbe Rk. findet statt, wenn man das Pyrazolidon mit $ZnCl_2$-, NaOH- oder Na_2CO_3-Lsg. auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Das Diphenylpyrazolon gibt mit Acetanhydrid das *2-Acetyl-1:5-diphenyl-3-pyrazol* (V), vierseitige Prismen oder dicke, rhombische Platten, Smp. 65 bis 66°. Vff. fanden noch, daß das phenylglycidsaure Na mit N_2H_4 . H_2O und *β*-Naphtylhydrazin reagiert, konnten aber keine kristallisierten Prodd. erhalten. *Lw.*

Bertram Prentice. Die Konstitution der Pyrazolidonderivate. *β*-Phenylazoisovaleriansäure und s-*β*-Phenylhydrazinobuttersäure[2]). — Schon bei der Beschreibung der Darst. des 1-Phenyl-3:3-dimethyl-5-pyrazolidons aus Dimethylacrylsäure und Phenylhydrazin[3]) wurde vom Vf. gezeigt, daß diese Verb. bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ *β*-Phenylazoisovaleriansäure lieferte, da das intermediäre Prod., *β*-Phenylhydrazinisovaleriansäure, während der Hydrolyse folgendermaßen oxydiert wird:

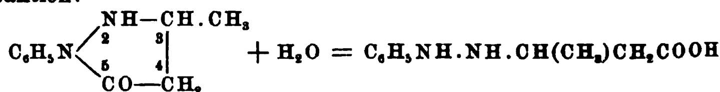




Diese Säure wurde nun weiter untersucht, um ihre Konstitution, sowie die des *1-Phenyl-3:3-dimethyl-5-pyrazolidons* endgültig festzustellen. Sie wurde reduziert in der Hoffnung, sie in Anilin und *β*-Aminovaleriansäure zu spalten nach der Rk.: $C_6H_5N{=}N.C(CH_3)_2CH_2.COOH + 4H = C_6H_5NH_2 + H_2N.C(CH_3)_2CH_2COOH$. Die Rk. verlief aber bei Anwendung saurer Reduktionsmittel so, daß die *β*-Phenylazoisovaleriansäure 2 H addiert und zu *β*-Phenylhydrazinisovaleriansäure, $C_6H_5NH.NH.C(CH_3)_2CH_2COOH$, red. wird, die sofort in ihr inneres Anhydrid:

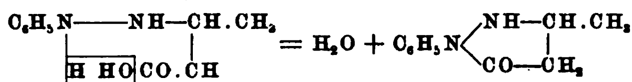


d. h. in das 1-Phenyl-3:3-dimethyl-5-pyrazolidon, übergeht. Somit ist also die Struktur sowohl des Pyrazolidons als der Phenylazoisovaleriansäure bewiesen. Um diese H_2O-Abspaltung aus der Phenylazoisovaleriansäure und deren Übergang in Phenyldimethylpyrazolidon zu verhindern, wurde versucht, das phenylazoisovaleriansaure Na in alkalischer Lsg. zu reduzieren. Dabei gaben aber Na und C_2H_5OH nur negative Resultate, während bei Anwendung von Na und Amylalkohol die Hälfte der Säure unverändert zurückerhalten, die andere in Phenyldimethylpyrazolidon verwandelt wurde. — Es wurde die hydrolytische Spaltung vermittelst $Ba(OH)_2$ auch auf andere Pyrazolidone ausgedehnt. So wurde 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ nach der Reaktion:



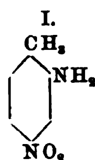
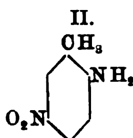
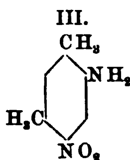
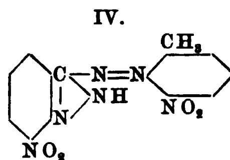
[1]) Ber. 20, 1107; JB. f. 1887, S. 1194. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 1667—1672. — [3]) Ann. Chem. 292, 272; JB. f. 1896, S. 762.

in s-β-Phenylhydrazinbuttersäure verwandelt. Hier gelang es, die β-Hydrazosäure zu isolieren, die jedoch sehr unbeständig ist und sich schon beim Stehen an der Luft, noch schneller aber beim Erhitzen in das Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon:



verwandelt. Durch diese Rkk. ist auch die Struktur dieser Körper endgültig festgelegt. Die Untersuchung wird jetzt auf weitere Verbb. dieser Klasse ausgedehnt. Es werden im experimentellen Teil folgende Verbb. beschrieben: *1-Phenyl-3:3-dimethyl-5-pyrazolidon*, $C_{11}H_{14}ON_2$, Smp. 74 bis 75° (schon früher dargestellt), aus β-Phenylazoisovaleriansäure und $SnCl_2$ in HCl erhalten. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon*, nach Knorr und Duden[1]) aus Crotonsäure und Phenylhydrazin erhalten, feine, farblose Nadeln, Smp. 84 bis 85°. Aus ihm wurde durch Kochen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. *s-β-Phenylhydrazinbuttersäure*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, dargestellt, feine, farblose Nadeln, Smp. 96 bis 97°, ll. in A., Ä., unl. in Ligroin, wird durch W. zers. Ihr Na-Salz gibt mit $BaCl_2$ einen gelblichen Niederschlag; mit $ZnSO_4$ einen gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen zers. und ölig wird; mit $CuSO_4$ und NaOH einen roten Niederschlag von Cu_2O; mit $AgNO_3$ einen gelben Niederschlag, welcher unmittelbar an der Luft oder beim Erwärmen sich schwärzt, indem sich Ag abscheidet; $FeCl_3$ gibt einen gelblichen Niederschlag, der allmählich (beim Kochen sehr schnell) dunkler wird. Das *Na-s-β-Phenylhydrazinobutyrat* wird in langen, sehr zerfließlichen Nadeln und Platten beim Eindampfen der Lsg. zur Trockne erhalten. Beim Erwärmen während einiger Zeit auf 120 bis 160° scheidet sich aus der s-β-Phenylhydrazinbuttersäure H_2O ab und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon wird regeneriert. *Lw.*

E. Nölting. Über Bildung von Indazolen aus nitrierten orthomethylierten Aminen[2]). — In den Jahren 1890 bis 1892 haben Witt, Nölting und Grandmougin gezeigt[3]), daß beim Verkochen der Diazoverb. des Nitrotoluidins von der Formel I neben dem Nitrokresol Nitroindazol entsteht, das Nitrotoluidin aber der Formel II, das Nitroxylidin der Formel III und das o-Toluidin selbst lieferten nur die entsprechenden Phenole.

I.

II.

III.

IV.


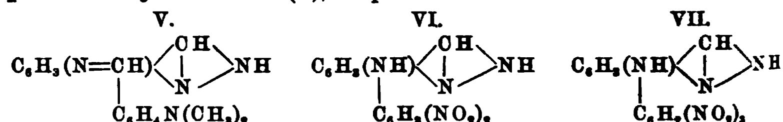
Vf. hat gemeinschaftlich mit einigen Schülern die Untersuchung dieser und anderer diazotierter orthomethylierter Amine ausgeführt, und zwar in neutraler, mineralsaurer, schwach und stark essigsaurer Lsg. Die Resultate sind je nach den Bedingungen verschieden. Bei den von ihm untersuchten 22 nitrierten Derivaten gelang die Überführung in Indazole

[1]) Ber. 26, 103; JB. f. 1893, S. 1695. — [2]) Ber. 37, 2556—2597. — [3]) Ber. 23, 3635; JB. f. 1890, S. 1110; Ber. 25, 3149; JB. f. 1892, S. 1266.

mit mehr oder minder guter Ausbeute. Vf. gelangte zu einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten, die durch eine Reihe von Tabellen erläutert werden, die sich aber im Auszug nicht wiedergeben lassen. Es wurden die folgenden Verbb. dargestellt: *Indazol* aus o-Toluidin, Smp. 146 bis 147°. *Tolyldisazokresol*, $C_{21}H_{16}N_4O$, Smp. 146 bis 147°. Aus o-Nitro-o-toluidin entsteht *B-6-Nitroindazol*, Smp. 186,5 bis 187,5°, daneben ein Körper, Smp. 250 bis 251°, der wahrscheinlich ein *Dinitroindazolazotoluol* (IV) ist. Aus dem 6-Nitroindazol und Dimethylsulfat bildet sich *Iz-Methyl-B-6-Nitroindazol*, $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N.CH_3$, Smp. nach einmaligem Umkristallisieren 80°, des reinen Präparats 144 bis 145° (wahrscheinlich 2 Isomere). 6-Nitroindazol und Acetanhydrid geben *Acetyl-B-6-Nitroindazol*, $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\rangle NCO.CH_3$, Smp. 131 bis 132° (sehr zersetzlich). Durch Reduktion des entsprechenden Nitroderivats entsteht das *B-6-Aminoindazol*, $C_6H_3(NH_2)\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\rangle NH$, Smp. 155 bis 156°. Die *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, Smp. 160,5 bis 161,5°. Die *p-Nitrobenzolverb.*, $C_6H_3(N{=}CH.C_6H_4.NO_2)\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\rangle NH$, Smp. 227 bis 229°. Das *HCl-B-1-Nitroindazol*, $(C_7H_5N_3O_2)_2HCl$, Smp. 168,5 bis 169,5°, spaltet bei längerem Erhitzen HCl ab und regeneriert das Indazol. Sein *$PtCl_4$-Salz*, $(C_7H_5N_3O_2)_2H_2PtCl_6$. Durch Schütteln mit Dimethylsulfat entsteht aus dem Indazol das *Methylnitroindazol*, dessen $PtCl_4$-Doppelsalz die Zus. $(C_8H_7N_3O_2)_2H_2PtCl_6$ hat. Die *Benzylverb.*, $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N.CH_2.C_6H_5$, Smp. 111 bis 112°; die *Benzoylverb.*, $C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N.COC_6H_5$, Smp. 165 bis 165,5°. Beim Kochen des Nitrotoluidins bildet sich noch ein Prod. von der Zus. eines *Nitrotolylazonitroindazols* (s. nebenstehende Formel).

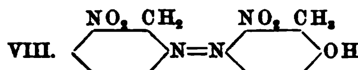
CH_3 / C—N=N— / NH / O_2N / N / NO_2

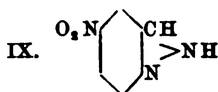
Läßt man die $NaNO_2$-Lsg. langsam zur Lsg. von Nitramin in Eisessig fließen, so bildet sich der Diazoamidokörper, $NO_2.C_7H_5N{=}N.NH.C_7H_5NO_2$, Smp. 195°. Das *$PtCl_4$-Salz des B-1-Aminoindazols*, $C_7H_7N_3.H_2PtCl_6$, zers. sich leicht. Sein *p-Nitrobenzylidenderivat*, $C_6H_3(N{=}CH.C_6H_4.NO_2)\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\rangle NH$, Smp. 215 bis 216°. Das *Dimethyl-p-aminobenzylidenderivat* (V), Smp. 198 bis 199°.

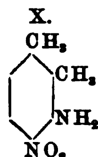


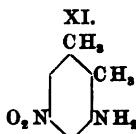
Doppelverb. von B-1-Aminoindazol mit Trinitrobenzol, $(C_7H_7N_3).C_6H_3(NO_2)_3$, Smp. 153 bis 154°. *Dinitrophenyl-B-1-indazolylamin* (VI).

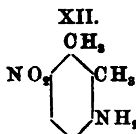
Smp. 161°. Nach L. Cassella u. Co. (D. R.-P. Nr. 118079) liefert diese Verb. mit Na-Polysulfid einen olivgrünen S-Farbstoff. *Trinitrophenyl-B-1-aminoindazol* (VII) beginnt, sich bei 240° zu zers., verflüssigt sich zwischen 240 bis 250°. *B-3-Nitroindazol*, Smp. 203°. Bei seiner Bildung entsteht auch ein Körper, Smp. 147 bis 150°, wahrscheinlich von der Formel VIII.

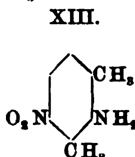
VIII. 

IX. 

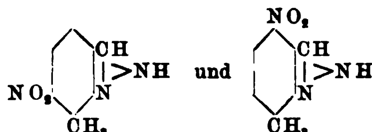
X. 

XI. 

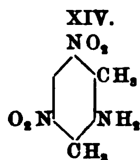
XII. 

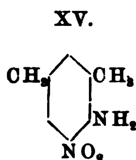
XIII. 

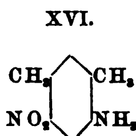
Die Diazoamidoverb. des hierzu gehörenden Nitrotoluidins hat den Smp. 191°. Das Nitroindazol gibt ein HCl- und ein $PtCl_4$-Salz. *Methyl-B-3-nitroindazol*, $C_6H_3(NO_2){<}{CH \atop N}{>}N.CH_3$, Smp. 81 bis 82°. Die *Benzoylverb.*, $C_{14}H_9N_3O_3$, Smp. 162 bis 163°. *B-2-Nitroindazol* (IX), Smp. 208°. *Methyl-2-nitroindazol*, $C_6H_3(NO_2){<}{CH \atop N}{>}N.CH_3$, Smp. (aus W.) 109 bis 110°, aus Bzl. 128 bis 129° (wahrscheinlich 2 Isomere), gibt ein *$PtCl_4$-Salz*. *Acetyl-2-nitroindazol*, $C_6H_3(NO_2){<}{CH \atop N}{>}N.CO.CH_3$, Smp. 158 bis 159°. *Chlor-B-2-aminoindazol*, $C_6H_2Cl(NH_2){<}{CH \atop N}{>}NH$, Smp. 172 bis 173°. *B-3-Methyl-6-nitroindazol*, Smp. 180 bis 181°, bildet sich aus dem Nitroxylidin X. *B-3-Methyl-1-nitroindazol*, Smp. 177 bis 178°, bildet sich aus dem Nitroxylidin XI, während das Nitroxylidin XII, Smp. 259°, kein Indazol liefert. Aus dem Mononitroxylidin XIII wurden 2 isomere Indazole erhalten, *B-6-Methyl-1-*(bzw. *3*)*-nitroindazol:*

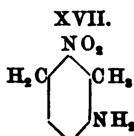


von denen das eine bei 222,5°, das andere bei 175 bis 176° schm. Das Dinitroxylidin XIV gibt *B-6-Methyl-1,3-dinitroindazol*, Smp. 200°.

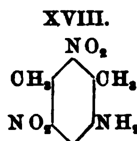
XIV. 

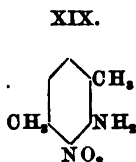
XV. 

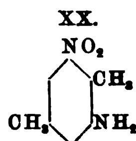
XVI. 

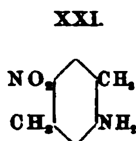
XVII. 

Das Nitroxylidin XV gibt das *B-2-Methyl-6-nitroindazol*, Smp. 192,5°, welches schon von Gabriel und Stelzner[1]) beschrieben wurde. Aus dem Nitroxylidin XVI läßt sich das *B-2-Methyl-1-nitroindazol*, Smp. 173 bis 174°, darstellen, dessen *Acetylverb.*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)\langle CH \cdot N \rangle N$.COCH$_3$, Smp. 182 bis 183°. Aus dem Nitroxylidin XVII entsteht das *B-2-Methyl-3-nitroindazol*, Smp. 198 bis 199°. Aus dem Dinitroxylidin XVIII läßt sich *B-2-Methyl-1,3-dinitroindazol*, Smp. 190 bis 191°, erhalten. Die Diazoverb. der Formel XIX liefert das *B-1-Methyl-6-nitroindazol*, Smp. 162°, das durch Reduktion mit Sn und HCl in *B-1-Methyl-6-aminoindazol*, Smp. 194°, übergeht. Aus dem Nitroxylidin XX entsteht das *B-1-Methyl-3-nitroindazol*, Smp. 206 bis 207°. Das Nitroxylidin XXI gibt das *B-1-Methyl-2-nitroindazol*, Smp. 231 bis 232°, dessen *Acetylverb.*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)\langle CH \cdot N \rangle N.CO.CH_3$, Smp. 203 bis 204°. *p-Nitroxylenolacetat*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(O.CO.CH_3)$, Smp. 72 bis 73°.

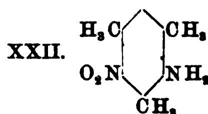


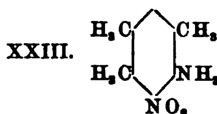


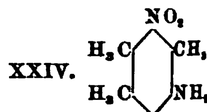




Das Dinitroxylidin gibt das *B-1-Methyl-2,6-dinitroindazol*, Smp. 229°. Aus dem Nitromesidin XXII läßt sich das *B-2,6-Dimethyl-1-(oder 3-)nitroindazol*, Smp. 180 bis 181° gewinnen.







Das Dinitromesidin liefert das *B-2,6-Dimethyl-1,3-dinitroindazol*, Smp. 247°. Aus Nitrocumidin (XXIII) entsteht das *B-1,2-Dimethyl-6-nitroindazol*, Smp. 180,5 bis 181,5°, das Nitrocumidin XXIV gibt das *B-1,2-Dimethyl-3-nitroindazol*, Smp. 204°, das Dinitropseudocumidin liefert das *B-1,2-Dimethyl-3,6-dinitroindazol*, Smp. 221 bis 222°. *Lr.*

P. Freundler. Umwandlung der Azokörper mit orthosubstituierter Alkoholgruppe in Indazylderivate[2]). — Bekanntlich widersteht die Azogruppe den energischsten Reagenzien mit Ausnahme der Reduktionsmittel. Im Gegensatz dazu steht die Leichtigkeit, mit der sich gewisse Azoderivate in Indazole verwandeln. Vf. zeigte[3]), daß der Benzolazo-o-benzylalkohol beim Destillieren oder Erwärmen mit verd. H_2SO_4 auf 100° Phenylindazol liefert. Diese Rk. ist ganz allgemein für Verbb., in

[1]) Ber. 29, 306; JB. f. 1896, S. 1700. — [2]) Compt. rend. 138, 1276—1278. — [3]) Daselbst 136, 1136; JB. f. 1903, S. 1807.

denen die N_2-Gruppe die o-Stellung zur Gruppe CH_2OH einnimmt, und verläuft nach dem Schema:

[Formelschema: $C_6H_4(N{=}NR)(CH_2OH)$ = H_2O + Indazolring mit N, NR, CH]

So verwandelt sich der *p-Toluolazo-o-benzylalkohol*, rote Nadeln, Smp. 93°, beim Erwärmen mit Mineralsäuren in *p-Tolylindazol*, $C_6H_4\langle N, CH \rangle N . C_6H_4CH_3$ (4). Während aber diese beiden Azoalkohole in alkalischer, neutraler oder essigsaurer Lsg. verhältnismäßig beständig in der Kälte und sogar bei 100° sind, verliert die o-Azobenzylalkoholbenzoësäure (I) H_2O schon durch kalte alkoh. Natronlauge und der *o-Azobenzylalkohol* (II) geht schon in der Kälte in Aceton oder A.-Lsg. in *Indazyl-o-benzylalkohol* (III) über.

I. [Formel: $C_6H_4(CH_2OH)-N{=}N-C_6H_4(COOH)$]

II. [Formel: $C_6H_4(CH_2OH)-N{=}N-C_6H_4(CH_2OH)$]

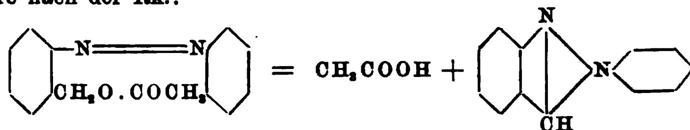
III. [Formel: Indazylring (N, CH) mit N-C_6H_4-$CH_2.OH$]

Die Kondensation von o-Nitrosobenzoësäuremethylester und o-Aminobenzylalkohol in essigsaurer Lsg. lieferte unter anderen Produkten den *o-Azobenzylalkoholbenzoësäuremethylester*, (2) $CH_2OH . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4CO_2CH_3$ (2'), rote kristallinische Masse, l. in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von P. Ä. (Die Kondensation von o-Aminobenzylalkohol und o-Nitrosobenzoësäure, welche die Azoalkoholsäure oder o-Indazylbenzoësäure hätte liefern sollen, verlief nicht im erwarteten Sinne, sondern gab *o-Azoxybenzoësäure*, Smp. 252 bis 253°.) Läßt man nun diesen Esteralkohol in der Kälte 12 Stdn. mit alkoh. Natronlauge stehen, so bildet sich die schon beschriebene *o-Indazylbenzoësäure*, Smp. 204 bis 205°. Reduziert man den Azoxybenzylalkohol durch Zn-Staub und Na-Alkoholat zur Hydrazoverb. und oxydiert diese in der Kälte mit HgO, so entsteht der *Indazyl-o-benzylalkohol*, gelbes Harz, Sdp.$_{20-25}$ 250° (unzers.). Man kann ihn auch in Prismen, Smp. 56 bis 57°, beim Verseifen seines *Benzoylderivats*, Smp. 87,5°, erhalten. Er gibt ein sehr gut kristallisierendes *Pt Cl_4-Doppelsalz*. *Lw.*

P. Freundler. Über die Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols. Allgemeine Bemerkungen über die Bildung der Indazylderivate[1]). — Das Studium der Azoverbb. mit o-substituierter Alkoholgruppe (vgl. vorstehendes Referat) ermöglichte es dem Vf., die Anomalien bei der Red. der o-substituierten Nitroverbb., namentlich des o-Nitrobenzylalkohols[2]), der bei der Red. mit Zn-Staub und Na-Alkoholat keine Azoverb. liefert, zu erklären. Vf. zählt zuerst die früher gefundenen Resultate auf, die durch neue Arbeiten teilweise modifiziert wurden.

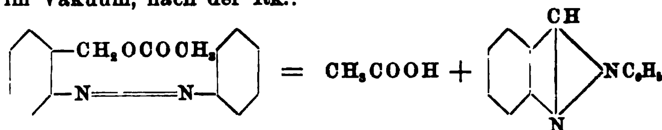
[1]) Compt. rend. **138**, 1425—1427; Bull. soc. chim. [3] **31**, 862—867. —
[2]) Compt. rend. **136**, 370; JB. f. 1903, S. 1806.

In geringer Menge treten bei der Red. des *o-Nitrobenzylalkohols* auf: 1. Spuren von *Anthranil*; 2. *o-Aminobenzaldehyd*; 3. *o-Aminobenzylalkohol*; 4. *Phenylindazol*; 5. ein neutraler gelber Körper, $C_{14}H_8N_2O_2$, Smp. gegen 294°, dessen Natur noch nicht festgestellt wurde; 6. eine rote Säure, deren Zus. wahrscheinlich (2) $CH_2OH.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.COOH$ (2′) ist. Die Hauptprodd. der Reduktion sind: 1. *Indazyl-o-benzylalkohol* (ungefähr 16 Proz.), den Vf. ursprünglich für ein Polymerisationsprod. des o-Aminobenzaldehyds gehalten hat; 2. *Indazyl-o-benzoësäure* (ungefähr 15 Proz.); 3. *Anthranilsäure* (ungefähr 21 Proz.); 4. Harz. Die Entstehung des o-Aminobenzylalkohols, des o-Aminobenzaldehyds und der Anthranilsäure erklärt sich durch eine vollständige Reduktion der Nitrogruppe, die zum Teil auf Kosten der benachbarten Alkoholgruppe geschieht, welche dabei gleichzeitig in die Aldehyd- oder Carboxylgruppe übergeht. Die Bildung des Anthranils wird verständlich, wenn man es als inneres Anhydrid der o-Hydroxylaminbenzoësäure, $C_6H_4\langle{N \atop CH}\rangle O$, auffaßt, sie ist aber unerklärlich, wenn man die alte Formel $C_6H_4\langle{CO \atop NH}$ beibehält. Das Phenylindazol bildet sich durch die Oxydation und Zers. des Indazylbenzylalkohols. Die Anthranilsäure kann durch Hydrolyse des Anthranils entstehen. Der Indazylbenzylalkohol und die Indazylbenzoësäure bilden sich aus den entsprechenden Azoderivaten. Die Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols verläuft also nach den für die o-substituierten Nitroderivate festgestellten Regeln, nämlich es bilden sich zuerst Hydroxylamine, dann Azo-, schließlich Amidoderivate. Die Rk. wird durch die teilweise oder vollständige Oxydation der Alkoholgruppe und die Verwandlung der Azoderivate in Indazole verwickelt. Das *Indazyl-o-benzylacetat*, rote Nadeln, Smp. 39 bis 40°, zers. sich bei der Dest. ebenfalls in Phenylindazol und Essigsäure nach der Rk.:



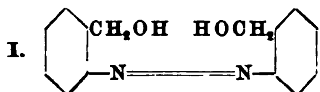
Vf. zeigte[1]), daß die Hydrazoaldehyde ebenfalls leicht H_2O verlieren und Verbb. liefern, die zu dieser Klasse gehören. Wahrscheinlich trifft das auch für die Ketone zu. *Lw.*

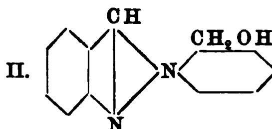
P. Freundler. Über einige Indazylderivate[2]). — *Phenylindazol* entsteht unter verschiedenen Bedingungen aus dem Benzolazobenzylalkohol, z. B. aus dem Acetat dieses Alkohols bei der Dest. bei 170 bis 180° im Vakuum, nach der Rk.:

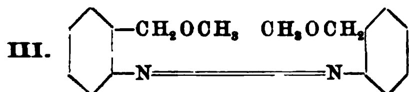


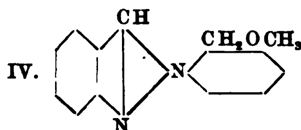
[1]) Compt. rend. 137, 982; JB. f. 1903, S. 1668. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 868—875.

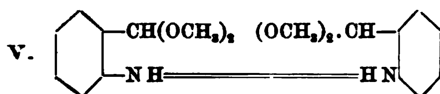
Dieses *Benzolazo-o-benzylalkoholacetat* entsteht zwischen — 5 und — 10° aus Acetylchlorid und dem Azoalkohol in Pyridinlsg. beim Umrühren. Rote Nadeln, Smp. 38 bis 39°, außerordentlich l. in allen organischen Solventien. *p-Tolylindazol*, schon beschrieben, entsteht aus dem *Toluolazobenzylalkohol*, $C_{14}H_{14}N_2O$, durch H_2O-Entziehung. Dieser Alkohol bildet sich aus o-Aminobenzylalkohol und Nitrosotoluol in essigsaurer Lsg. Orangerote Nadeln, Smp. 92,5 bis 93°, l. in allen Solventien mit Ausnahme von W. und Ligroin. Es gelang dem Vf. nicht, *o-Azobenzylalkohol* (I) rein darzustellen, da dieser Alkohol sofort H_2O verliert und *Indazyl-o-benzylalkohol* (II), weiße Prismen, Smp. 57,5 bis 58°, $Sdp._{20-25}$ 245 bis 250°, liefert.

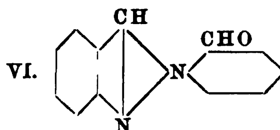
I. 

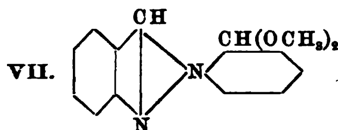
II. 

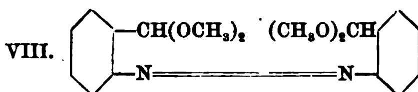
III. 

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

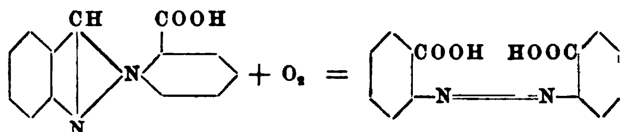
VIII. 

Sein *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{12}N_2O)_2 . 2HCl . PtCl_4$, kleine braune Prismen. Mit Benzoylchlorid gibt es das *Benzoat*, $C_{21}H_{15}N_2O_2$, weiße Nadeln, Smp. 87,5°, wl. in kaltem A. Bei der Dest. der Verb. von der Formel III entsteht der schon anderweitig beschriebene[1]) *Äthoxyindazyl-o-benzylalkohol* (IV). Beim Kochen des *Acetals der o-Hydrazobenzoësäure* (V) mit verd. Säuren entsteht der *Indazyl-o-benzaldehyd* (VI), weiße Nadeln, Smp. 95°, wl. in Ä. und Ligroin. Sein *Nitrat*, $C_{14}H_{10}N_2O$, Smp. 124° (unter Zers.). *Hydrazon des Aldehyds*, $C_{20}H_{16}N_4$, gelbliche Prismen, Smp. 195° (unter Zers.); *Oxim*, Smp. 223°; *Semicarbazon*, Smp. 252 bis 253°. Beim Destilllieren des o-Hydrazobenzoësäureacetols im Vakuum entsteht das *Indazyl-o-benzoësäureacetal* (VII), Fl., unter vermindertem Druck unzers. destillierbar, wurde, aus Mangel an Material, nicht weiter untersucht. Die *Indazyl-o-benzoësäure* läßt sich durch Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols, durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds, durch Verseifung des o-Azobenzoësäureacetols (VIII), sowie durch Verseifen des Azoätheralkohols, welcher aus dem o-Aminobenzylalkohol und dem o-Nitrosobenzoësäuremethylester entsteht, erhalten. Ihre Konstitution

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 38.

wird dadurch bewiesen, daß sie bei der Dest. Phenylindazol und bei der Oxydation mit CrO_3 die o-Azobenzoësäure liefert nach der Rk.:



Sie bildet perlmutterglänzende Täfelchen, Smp. 205°, l. in allen organischen Solventien mit Ausnahme von Ligroin. Das *Ag-Salz*, weißer Niederschlag, fast unl. in W. *Methylester*, $C_6H_4\langle{CH \atop N}\rangle N.C_6H_4.CO_2CH_3$, prismatische Tafeln, Smp. 73°, l. in allen organischen Solventien mit Ausnahme von Ligroin. Es gelang dem Vf. nicht, aus o-Nitrobenzylanthranilsäure durch Sn und HCl nach der Methode von Paal die Indazylbenzoësäure zu erhalten. *Lw.*

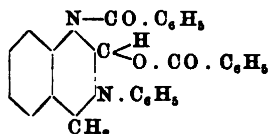
P. Freundler. Die alkalische Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols [1]). — Den vorstehenden Referaten ist noch hinzuzufügen, daß Azo- und Azoxybenzoësäure unter den Prodd. der Red. nicht vorhanden sind. Dadurch widerlegt der Vf. die Angaben von Jaffé [2]), der beim Erhitzen von Nitrobenzylalkohl mit wäss. KOH Nitrotoluol und Azoxybenzoësäure erhalten haben will. Vf. wiederholte den Versuch von Jaffé und fand, daß das vermeintliche Nitrotoluol in Wahrheit ein Gemisch von Amino- und Nitrobenzaldehyd ist. Was die Azoxybenzoësäure anbetrifft, so kann sie, wenn sie überhaupt gebildet wird, nur in so geringen Mengen entstanden sein, daß sie sich nicht nachweisen läßt. Dagegen konnten Anthranilsäure und die gelbe Verb. $C_{14}H_8N_2O_2$ isoliert werden. Vf. reduzierte noch ein Gemisch von Nitrobenzol und o-Nitrobenzylalkohol und fand, daß die Rk. eine sehr komplizierte wird. Er beschränkte sich daher darauf, zu konstatieren, daß die Hauptprodd. Azobenzol und *Phenylindazol* seien. Letzteres bildete sich durch H_2O-Entziehung aus dem normalen Azoderivat, dem Benzolazobenzylalkohol. *Lw.*

Imidazol- oder Glyoxalingruppe. Benzimidazolgruppe. Oxazolgruppe.

Gustav Heller. Über das Verhalten der Gruppierung —N.C.N— gegen Acylierungsmittel [3]). — Vf. untersucht die Acylierung der Moll. welche die Gruppierung —N.C.N— enthalten, die, wie aus verschiedenen Arbeiten bekannt geworden ist, eine bemerkenswerte Unbeständigkeit gegen Acylierungsmittel besitzen. Er kommt zu dem Schluß, daß die Labilität der Gruppierung —N.C.N— gegen Acylierungsmittel gebunden ist an das Vorhandensein einer Imidogruppe und eines H-Atoms am C-Atom, aber durch die übrigen Atomgruppen beeinflußt wird. Mit

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 876—882. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 55. — [3]) Ber. 37, 3112—3119.

wachsender Hydrierung bleibt die Labilität erhalten, indes gelingt es manchmal, die primären Acylierungsprodd. zu fassen. Ist keine Imidogruppe vorhanden und der C drei- oder vierfach gebunden, so hat das Mol. die Neigung, in Harnstoffderivate überzugehen, welche bekanntlich im allgemeinen eine festere Struktur besitzen. Es wurden folgende experimentelle Resultate erzielt. Bei der Einw. von C_6H_5COCl in Pyridinlsg. auf *Glyoxalin* wurde *Dibenzoyldiaminoäthylen*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Smp. 202 bis 203°, erhalten. Bei der Einw. von Benzoësäure und Na-Benzoat in Bzl. auf Glyoxalin entstand *benzoësaures Glyoxalin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, Smp. 99°. Bei der Benzoylierung des *Benzimidazols* wurde *Benzoylbenzimidazol* erhalten (vgl. Bamberger und Berlé[1]). Aus dem *β-Naphtimidazol* bildet sich beim Benzoylieren in Pyridinlsg. das *Benzoylderivat*, Smp. 126°. Bei der Acetylierung des *Benzimidazols* entsteht das *Diacetyl-o-phenylendiamin*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, Smp. 186°. Bei der Acetylierung des *Diphenylformamidins* entsteht Acetanilid, bei der Benzoylierung in Bzl.-Lsg. das Salz der Base mit 2 Moll. Benzoësäure. Die Benzoylierung des *Di-p-toluidinomethans* ergab das *Dibenzoyldi-p-toluidinomethan*, $CH_2\left(N<{CO.C_6H_5 \atop C_6H_4.CH_3}\right)_2$. Bei der Behandlung mit verd. HCl erhält man aus ihm eine Substanz, welche gegen 100°, dann bei 142° erweicht, wieder fest wird und bei 212° schm. *Dibenzoyldi-p-phenetidylmethan*, $C_{31}H_{30}O_4N_2$, Smp. 83 bis 84°. Bei der Spaltung mit verd. HCl wurden aus ihm 2 basische Verbb. erhalten, von denen eine bei 202 bis 203° schm. Bei der Benzoylierung des *Dihydroorexins* in Pyridinlsg. wurden o-Benzoylamidobenzylanilin und *Dibenzoylamidobenzylanilin*, Smp. 201 bis 203°, erhalten. Die Acetylierung lieferte ein unbestimmtes Resultat. Bei der Benzoylierung des *Carbodi-p-tolylimids* bildeten sich *Benzoyldi-p-tolylharnstoff*, Smp. 152 bis 153°, und *Di-p-tolylharnstoff*, bei der Acetylierung entstand *Acetyldi-p-tolylharnstoff*, Smp. 148°. Bei der Benzoylierung des *Orexins* entsteht *1-N-Benzoyl-2-benzoyloxy-3-N-phenyltetrahydrochinazolin*,

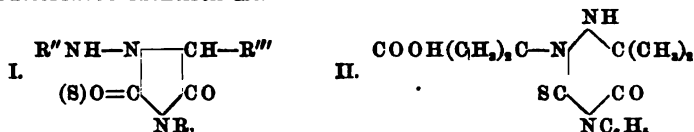


Smp. 168 bis 169°. Kocht man die alkoh. Lsg. dieser Verb., so entsteht eine Substanz vom Smp. 116 bis 117°. *Lw.*

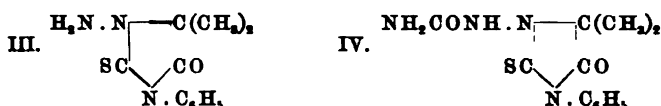
J. R. Bailey. Einwirkung von Senfölen und Isocyanaten auf Hydrazosäuren[2]). — In der Regel reagieren Hydrazoverbb. nicht leicht mit Senfölen, obwohl sie mit Isocyanaten reagieren. In einer Untersuchung über den Semicarbazidpropionsäureäthylester beobachtete Vf. zusammen mit Acree[3]), daß diese Substanz mit Senfölen reagiert, und weitere Versuche haben gezeigt, daß α-Hydrazosäuren im allgemeinen leicht Verbb. mit Senfölen und Isocyanaten geben, und daß diese Rk. als charakteristisch für die Hydrazosäuren gelten kann. Es reagieren

[1]) Ann. Chem. **273**, 360; JB. f. 1893, S. 1711. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1006—1026. — [3]) Ann. Chem. **303**, 83; JB. f. 1898, S. 1416.

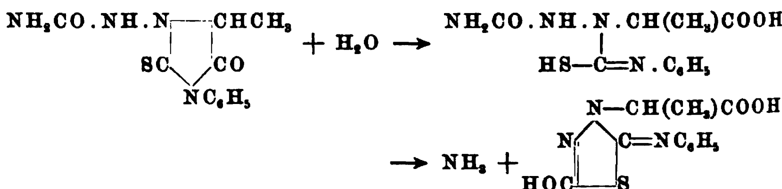
dabei je 1 Mol. Hydrazosäure und Senföl oder Isocyanat unter Verlust von 1 Mol. H_2O, und die entstehenden Prodd. sind Thiohydantoine oder Hydantoine von der allgemeinen Formel I. Bei den Isocyanaten lassen sich manchmal die primären Kondensationsprodd. erhalten, die aber bald H_2O unter Ringbildung abspalten. Hydrazoisobuttersäure, $COOH(CH_3)_2CNHNHC(CH_3)_2COOH$, gibt mit Phenylsenföl unter H_2O-Abspaltung einen Körper, der durch Titration als eine monobasische Säure erkannt wurde. Ein Thiazol kann die Substanz nicht sein, da sie leicht durch HgO entschwefelt wird, wobei sie eine Substanz liefert, die mit dem Prod. der Einw. von Phenylisocyanat auf Hydrazoisobuttersäure identisch ist.



Ebensowenig kann sie ein Triazin von der Formel II sein, denn wäss. HCl spaltet die Verb. in *1-Amino-5-dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin* (III) und die Säure $(CH_3)_2C(OH)COOH$. Dieselbe Verb. kann auch aus Hydrazinisobuttersäure und Phenylsenföl erhalten werden. Mit Benzaldehyd entsteht ein gelbes Prod., das identisch ist mit der Substanz, welche aus Benzolhydrazinisobuttersäure, $C_6H_5CH{=}N.NH.C(CH_3)_2COOH$, und Phenylsenföl erhalten wird. Es mag vielleicht auffallend erscheinen, daß dieses Aminöthiohydantoin keine basischen Eigenschaften besitzt, aber Traube und Hoffa[1]) und Busch und Holzmann[2]) haben schon gezeigt, daß Aminothiohydantoine keine Salze mit Säuren bilden. Ebenso muß die Substanz, welche bei der Einw. von Phenylsenföl auf Semicarbazinisobuttersäure entsteht, den Thiohydantoinring enthalten und der Formel IV entsprechen, denn durch HCl wird aus ihr das Carbamidradikal des Ureïdothiohydantoins eliminiert und das oben erwähnte 1-Amino-5-dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin erhalten.

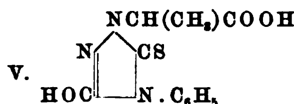


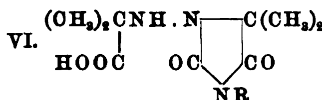
Das *5-Methyl-1-ureïdo-3-phenyl-2-thiohydantoin* geht durch $Ba(OH)_2$ in 1,5-Dihydro-3-oxy-5-phenylimido-4,1,2-thiodiazol-1-propionsäure über, wobei wahrscheinlich der Thiohydantoinring hydrolysiert und dieses Zwischenprod. durch Eliminierung von NH_3 in das Thiodiazol übergeführt wird nach dem Schema:



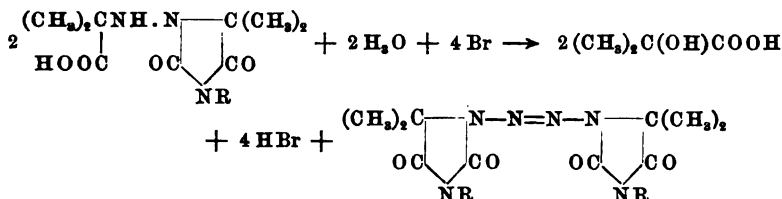
[1]) Ber. 31, 322; JB. f. 1898, S. 1415. — [2]) Ber. 34, 322.

Die Beständigkeit der Verb. gegenüber HgO zeigt, daß sich der S im Ring befindet, und daß sie daher kein Thiazol von der Formel V ist.

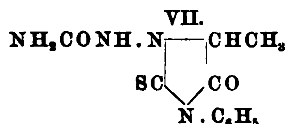


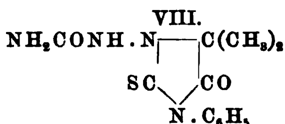


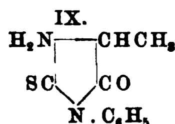
Die Thiohydantoine von der allgemeinen Formel VI werden durch Br-Wasser in *Tetrazone* verwandelt, z. B.



Gewöhnlich wirkt Br auf diese Prodd. weiter ein. Nur eins von diesen Tetrazonen, in welchem $R = C_2H_5$ war, wurde analysenrein erhalten. Beim Auflösen einiger Tetrazone in Chlf. behufs Bestimmung des Mol.-Gew. wurde beobachtet, daß zwischen dem Tetrazon und dem Chlf. eine Rk. stattfindet. Es wurden folgende Verbb. erhalten. I. *Einw. von Senfölen auf Hydrazosäuren. 5-Methyl-1-ureïdo-3-phenyl-2-thiohydantoin* (VII), durch Kochen von Semicarbazidpropionsäureäthylester und Phenylsenföl oder, weil der Ester schwer zu erhalten ist, besser nach folgendem Verfahren. 1 Mol. frisch dargestelltes Semicarbazidpropionitril wird mit 0,5 Mol. $Ba(OH)_2$ 2 Wochen lang stehen gelassen, wobei sich das Amid bildet. Das Ba wird durch H_2SO_4 entfernt, das Amid bis zum breiigen Zustande eingedunstet und mit Phenylsenföl in alkoh. Lsg. gekocht. Kurze, farblose Prismen, Smp. 206° (unter Zers.). *5-Methyl-1-amido-3-allyl-2-thiohydantoin*, analog dem vorigen durch Kochen von Allylsenföl und Semicarbazidpropionsäureester in alkoh. Lsg. dargestellt, Smp. 167°. — *5-Methyl-1-ureïdo-3-äthyl-2-thiohydantoin*, aus Äthylsenföl und dem Semicarbazidester, strahlenförmige Büschel von kurzen, mikroskopischen Prismen, Smp. 153°. — *5-Dimethyl-1-ureïdo-3-phenyl-2-thiohydantoin* (VIII), durch Kochen von Semicarbazidisobuttersäureäthylester und Phenylsenföl in Essigesterlsg. erhalten, Smp. 191° (unter Zers.), ll. in A. und Chlf.

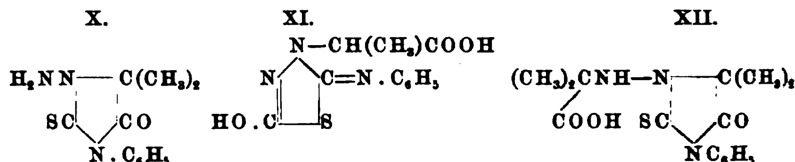






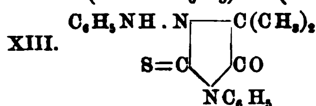
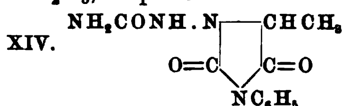
1-Amino-5-methyl-3-phenyl-2-thiohydantoin (IX) wurde aus dem entsprechenden Ureïdmethylphenylthiohydantoin beim Erwärmen mit konz. HCl im Rohr auf 120° erhalten, lange, farblose Prismen, Smp. 150°, ll. in Chlf., schwer in A. und Ä. Mit Phenylsenföl in alkoh. Lsg. gekocht, gibt es einen *substituierten Harnstoff*, $C_{17}H_{16}ON_4S_2$, lange, mikroskopische Prismen, Smp. 223°. — Das *1-Amino-5-dimethyl-3-phenyl-2-thio-*

hydantoin (X) wurde analog dem vorigen erhalten. Lange Nadeln, Smp. 173°, ll. in Bzl. und Chlf. Durch Kochen mit Phenylsenföl gibt es eine Verb. $C_{18}H_{18}ON_4S_2$, Zersetzungsp. ungefähr 233°. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd entsteht die *Benzalverb.* $C_{18}H_{17}ON_3S$, gelbliche Kristalle, Smp. 135°. Dieselbe Verb. wurde auch aus Benzolhydrazinisobuttersäure, $C_6H_5CH{=}N.NH.C(CH_3)_2COOH$, und Phenylsenföl dargestellt. — *1,5-Dihydro-3-oxy-5-phenylimido-4,1,2-thiodiazol-1-propionsäure* (XI) wurde durch Erhitzen von Methylureïdophenylthiohydantoin und $Ba(OH)_2$ auf 65° während 4 Stunden erhalten. Strahlende Büschel von feinen Nadeln, Smp. 220° (unter Gasentw.), ll. in A. und Chlf. Gibt mit $HgCl_2$ in alkoh. Lsg. ein schwer l. Doppelsalz. Ihr *Äthylester*, $C_{18}H_{15}O_3N_3S$, Smp. 171°, schwer l. in W., leichter in Bzl. Beim Kochen des Na-Salzes dieses Esters mit Benzoylchlorid entsteht das *Benzoylderivat des Esters*, $C_{20}H_{19}O_4N_3S$, breite, dünne Platten, Smp. 110°. Beim Stehenlassen des Äthylesters mit alkoh. NH_3 wurde das *Amid der Säure* erhalten, $C_{11}H_{12}O_2N_4S$, Smp. 228°.

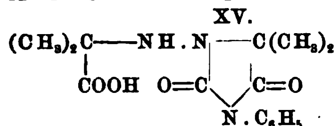
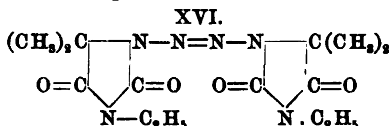


Das *5-Dimethyl-3-phenyl-1-isobuttersäureamid-2-thiohydantoin* (XII) wurde beim Kochen von Hydrazoisobuttersäure und Phenylsenföl in Eisessiglsg. erhalten, Smp. 153°, ll. in Ä. und A. Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 140 bis 160° liefert es dasselbe Aminodimethylphenylthiohydantoin, Smp. 173°, welches bei der Einw. von HCl auf 5-Dimethyl-1-ureïdo-3-phenyl-2-thiohydantoin entsteht. Das Thiohydantoin gibt mit einer konz. wäss. Lsg. von $NaNO_2$ ein *Nitrosoderivat*, $C_{15}H_{18}O_4N_4S$, Smp. 166° (unter Gasentw.), welches die Liebermannsche Rk. zeigt. — Der *Äthylester* des Thiohydantoins, $C_{17}H_{23}O_3N_3S$, große, vierseitige Prismen, Smp. 84°. Der *Methylester*, $C_{16}H_{21}O_3N_3S$, Smp. 142°, schwerer l. in A. als der vorhergehende. — Das *5-Dimethyl-3-allyl-1-isobuttersäureamid-2-thiohydantoin*, $C_{12}H_{19}O_3N_3S$, ähnlich der entsprechenden Phenylverb. dargestellt, Tafeln, Smp. 121°. — Das *5-Dimethyl-3-äthyl-1-isobuttersäureamid-2-thiohydantoin*, $C_{11}H_{19}O_3N_3S$, Smp. 110°. — Das *5-Dimethyl-3-methyl-1-isobuttersäureamid-2-thiohydantoin*, $C_{10}H_{17}O_3N_3S$, Smp. 129°. — Das *5-Dimethyl-3-phenyl-1-phenylamino-2-thiohydantoin* (XIII) aus Phenylsenföl und Phenylhydrazoisobuttersäure dargestellt, Smp. 206°, l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von P. Ä. — Analog wurde aus Äthylsenföl und Phenylhydrazoisobuttersäure das 5-Dimethyl-3-äthyl-1-phenylamin-2-thiohydantoin, Smp. 85°, bereitet. — II. *Einw. von Phenylisocyanat auf Hydrazosäuren. Entschwefelung von Thiohydantoinen.* — *α-Ureïdo-αβ-diphenylharnstoff*, $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)NH.CONH_2$, wurde durch Kochen von *Phenylsemicarbazid*, $NH_2CO.NH.NH.C_6H_5$, und Phenylisocyanat in Bzl. während mehrerer Stunden erhalten, Smp. 210°. — Beim Zusammenbringen von Semicarbazidpropionsäureäthylester, $NH_2CONH.NH.CH(CH_3)COOC_2H_5$, und Phenylisocyanat bildet sich ein

Additionsprod., *α-Phenylcarbonamidsemicarbazinopropionsäureester*, NH_2 $CO.NH.N(CONHC_6H_5)CH(CH_3)COOC_2H_5$, Smp. 163°.

XIII. 
XIV. 

Beim Kochen mit W. spaltet dieses Prod. C_2H_5OH ab und liefert *5-Methyl-1-ureïdo-3-phenylhydantoin* (XIV), lange Nadeln, Smp. 219° (unter Zers.). — Das *5-Dimethyl-3-phenyl-1-isobuttersäureaminohydantoin* (XV) wird durch Entschwefelung des entsprechenden 2-Thiohydantoins durch HgO, ebenso durch Einw. von Phenylisocyanat auf Hydrazoisobuttersäure erhalten. Prismen mit keilförmigen Endflächen, Smp. 205°, ll. in heißem A., schwer l. in Bzl. Sein *Äthylester*, lange, sechsseitige Prismen, Smp. 98°, ll. in A. und Ä. — *3-Methyl-5-dimethyl-1-isobuttersäureaminohydantoin*, $C_{10}H_{17}O_4N_3$, wird am besten bei der Einw. von HgO auf das entsprechende Thiohydantoin in NH_3-Lsg. erhalten. Lange Prismen, Smp. 169°, ll. in A. und Ä. Analog wurde das *3-Äthyl-5-dimethyl-1-isobuttersäureaminohydantoin*, $C_{11}H_{19}O_4N_3$, lange Nadeln, Smp. 140°, durch Entschwefelung des entsprechenden Thiohydantoins erhalten, ebenso das *5-Dimethyl-3-allyl-1-isobuttersäureaminohydantoin*, $C_{12}H_{19}O_4N_3$, dünne, prismatische Tafeln, Smp. 114°.

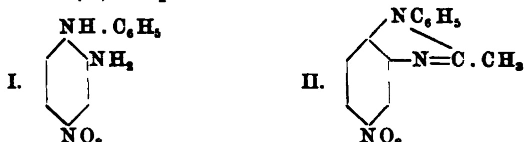
XV. 
XVI. 

1-Azo-5-dimethyl-3-äthylhydantoin (XVI) wurde erhalten, indem eine Lsg. von Dimethyläthylisobuttersäureaminohydantoin in A. mit Bromwasser behandelt wurde. (Die Bezeichnung „Azo“ ist hier nicht ganz richtig gewählt, der Vf. wendet sie aber an, weil es schwer ist, das Wort „Tetrazon“ in den Namen dieser Substanzen hineinzubringen.) Kristallinische, weiße Substanz, Smp. 234° (unter Gasentw.), sehr schwer l. in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Chlf. und Eisessig. — Das *1-Azo-3-methyl-5-dimethylhydantoin*, $C_{12}H_{18}O_4N_6$, wurde analog dargestellt. Zersetzungsp. gegen 278°. Die N-Bestimmung lieferte zu niedrige Werte. — *1-Azo-5-dimethyl-3-phenylhydantoin*, $C_{22}H_{22}O_4N_6$, wie die vorigen Verbb. dargestellt, Smp. 270° (unter Gasentw.). Die Analysenresultate stimmen nicht gut auf diese Formel. *Lw.*

R. von Walther und A. Kessler. Zur Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen[1]). — Als Ausgangsmaterial diente bei dieser Untersuchung das *unsymmetrische Dinitrodiphenylamin*, welches aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und Anilin erhalten wird, Smp. 154 bis 155°, und das schon von anderen Forschern beschrieben wurde. Durch Reduktion der o-ständigen Nitrogruppe mit alkalischer $SnCl_2$-Lsg. oder mit alkoh. $(NH_4)_2S$ wurde das *2-Amino-4-nitrodiphenylamin* (I) erhalten, Smp. 119° (kristallwasserhaltig), 131° (wasserfrei), während Nietzki und Amenräder[2]) 124° angeben, wahrscheinlich weil sie ein Gemisch von wasserhaltigem und wasserfreiem Material in

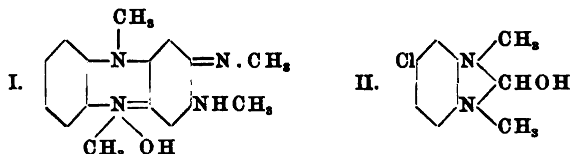
[1]) J. pr. Chem. [2] 69, 40—42. — [2]) Ber. 28, 2969; JB. f. 1895, S. 2475.

den Händen hatten. Mit Acetanhydrid gibt es das schon von Nietzki und Amenräder beschriebene *Acetylderivat*, Smp. 164°, welches durch Kochen mit verd. HCl die basische Anhydroverb., das *N-Phenyl-C-methylnitrobenzimidazol* (II), Smp. 170°, liefert.



Man kann es auch direkt aus dem Nitroamidodiphenylamin erhalten, wenn man dieses mit einem gewissen Überschuß von Acetanhydrid längere Zeit kocht. In HCl-Lsg. gibt es mit $PtCl_4$ und $HgCl_2$ charakteristische Doppelsalze. Die noch vorhandene NO_2-Gruppe kann am besten mit alkoh. $(NH_4)_2S$ red. werden zu einer Base, Smp. 145 bis 146°, die sich wie eine wahre Aminoverb. verhält. *Lw.*

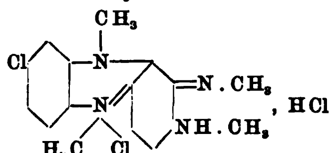
Otto Fischer. Über Benzimidazole und Oxydationsprodukte von Orthodiaminen [1]. — Vf. untersuchte die Oxydation der s-Dialkyl-o-phenylendiamine, welche sich nach früheren Versuchen von ihm aus zweifach N-alkylierten Benzimidazolen durch alkalische Spaltung erhalten lassen. Bei der Oxydation des *s-Dimethyl-o-phenylendiamins* mit $FeCl_3$ wurde eine leicht zersetzliche Base erhalten, welche nur in Form ihrer Salze analysiert werden konnte: das HCl-Salz, $C_{16}H_{20}N_4Cl_2 + 2H_2O$, das HNO_3-Salz, $C_{16}H_{20}N_6O_6$, und das HgCl-Doppelsalz, $C_{16}H_{19}N_4HgCl_3$. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das rote HCl-Salz, welches bei der Oxydation erhalten wird, das *HCl-saure Tetramethyldiaminophenazoniumchlorid*, folglich entspricht die freie Base der Formel I. Red. man die rote Lsg. des HCl-Salzes energisch mit Sn und HCl, so erhält man eine Substanz, $C_{15}H_{19}N_3$, Smp. 118°. — Ferner wurde das 4-Chlordimethyl-o-phenylendiamin oxydiert. Ausgangsprod. war dabei das 4-Chlor-o-phenylendiamin, welches aus Metanitro-p-chloracetanilid erhalten wurde. Aus ihm wurde durch Kochen mit konz. HCOOH das *Chlorbenzimidazol*, $C_7H_5N_2Cl$, Smp. 125° (wenn es noch Kristallwasser enthält, schm. es schon beim 85°), erhalten. Durch Kochen mit CH_3OH und CH_3J wird dieser Körper in *Dimethylchlorbenzimidazoljodid*, $C_9H_{10}N_2ClJ$, verwandelt, welches durch NaOH in der Kälte in *Chlordimethylbenzimidazolol* (II), Smp. 106°, übergeführt wird.



Es wurden noch das $PtCl_4$-Doppelsalz des Chlorbenzimidazols, $C_{14}H_{12}N_2Cl_6Pt$, und das $AuCl_4$-Salz dargestellt. Durch Kochen mit NaOH geht das Chlordimethylbenzimidazolol oder das Jodid des Chlordimethylbenzimidazols in das *4-Chlor-s-dimethyl-o-phenylendiamin*, $C_8H_{11}N_2Cl$, Smp. 61°, über. Durch Oxydation mit $FeCl_3$ erhält man eine Substanz

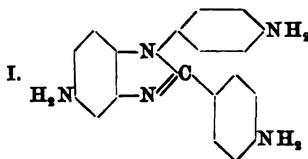
[1] Ber. 37, 552—558; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1669.

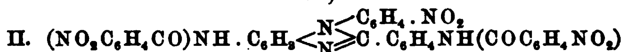
von der Zus. $C_{16}H_{19}N_4Cl_3 + 2H_2O$ (nur $^2/_3$ ionisierbares Cl). Das *Pt Cl₄-Doppelsalz*, $C_{16}H_{19}N_4Cl_7Pt + H_2O$. Durch Umsetzung des HCl-Salzes mit KBr, KJ, $HgCl_2$ usw. lassen sich andere Salze erhalten, z. B. das HBr-Salz, $C_{16}H_{19}N_4ClBr_2 + H_2O$, das *Pikrat*, $C_{16}H_{17}N_4Cl + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus den Resultaten der Analysen folgt, daß das Oxydationsprod. ein *Monochlor-N-tetramethyltetramidoazoniumchlorid*,



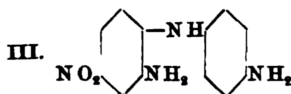
ist. Mithin verläuft die Oxydation unter Eliminierung eines Cl-Atoms aus dem Benzolkern. *Lw.*

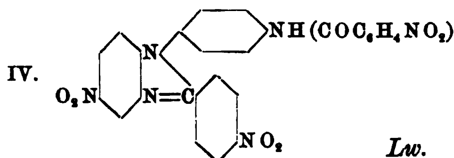
O. Kym. Zur Kenntnis einiger Benzimidazole und deren Farbstoffderivaten [1]). — Vf. zeigte früher [2]), daß *Amidobenzimidazole*, welche zwei Amidogruppen in den verschiedenen Benzolkernen enthalten, Azofarbstoffe liefern, die große Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzen und diese in tiefen Farbtönen anzufärben vermögen. Er untersuchte jetzt, in welcher Weise die Eigenschaften der entsprechenden Azofarbstoffe durch den Eintritt einer weiteren diazotierbaren Gruppe in die Imidogruppe des Benzimidazolkerns modifiziert werden. Er fand, daß die dritte eingeführte Gruppe eine weitere Vertiefung des Farbtons nicht herbeiführt, daß die Farbnuance vielmehr im Gegenteil wieder stark nach Rot hinüber gerückt wird. Ebensowenig ist eine Zunahme der Affinität zur Baumwollfaser zu bemerken. Es ist daraus zu schließen, daß zum Hervorbringen der tiefen Farbtöne von starker Affinität zur Baumwollfaser in den Azofarbstoffderivaten der Benzimidazole die Ggw. der freien Imidogruppe unerläßlich ist. — Es wurden die folgenden Verbb. dargestellt. *o p p'-Trinitrotribenzoyltriamidodiphenylamin*, $C_{33}H_{23}N_7O_9 + H_2O$, Smp. unter Wasserverlust 180 bis 190°, dann wieder erstarrend und bei 303 bis 304° schm. Durch Reduktion entsteht aus ihm das *p-Amido-α-phenyl-N-p-amidophenyl-m-amidobenzimidazol* (I), Smp. 223 bis 224° (durch Reduktion aus der nitrobenzoylierten Imidazolbase von der Formel II ließ es sich nicht erhalten).





o-Amido-p-nitro-p-amidodiphenylamin (III), Smp. 188 bis 180°. *p-Nitro-α-phenyl-N-p-nitrobenzoylamidophenyl-m-nitrobenzimidazol* (IV), Smp. 299 bis 300°.



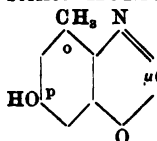


Lw.

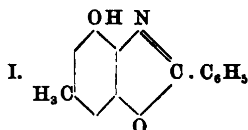
[1]) Ber. 37, 1070—1074. — [2]) Ber. 33, 2847.

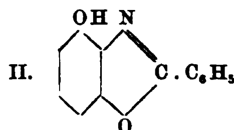
Charles Moureu und Maurice Brachin. Über Acetylenketone. Neue Methode zur Synthese der Isoxazole [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [2]). *Lw.*

Ferd. Henrich und Gustav Oppermann. Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Derivaten des Benzoxazols [3]). — Vor einigen Jahren stellte Henrich [4]) Derivate des o-Toluoxazols dar und fand, daß



μC . C_6H_5 in alkalischer, alkoh. und konz. H_2SO_4-Lsg. fluoresciert, während die entsprechenden Oxazole, welche in der Stellung μ CH_3 oder H enthalten, nicht fluorescieren. Das wurde dadurch erklärt, daß die fluorophore Gruppe, der Oxazolring, nur dann Fluorescenz hervorruft, wenn er sich zwischen zwei dichter gelagerten Gruppen befindet. Diese Erklärung wurde jetzt durch die Darst. des *μ-Hexyl-p-oxytoluoxazols*, $\overset{p}{(OH)}\overset{o}{(CH_3)}C_6H_2\langle{}^{N}_{O}\rangle\mu C . C_6H_{13}$, Smp. 90°, erhärtet, dessen Lsgg. keine Fluorescenz zeigen, obwohl die Hexylgruppe an Zahl der Atome der Phenylgruppe gleich ist. Vff. ersetzten ferner den H in der OH-Gruppe durch die Benzoylgruppe (die erhaltene Verb. ist schon früher beschrieben) und durch CH_3. Der erhaltene Methyläther, $C_{15}H_{13}O_2N$, Smp. 98°, fluoresciert schwächer als die ursprüngliche Substanz. Um den Einfluß der Stellung der Substituenten festzustellen, wurden das *μ-Phenyl-o-oxytoluoxazol* (I), Smp. 124 bis 126°, und das *μ-Phenyl-o-oxybenzoxazol* (II), Smp. 138 bis 139°, dargestellt, und es wurde gefunden, daß beide Verbb. in keinem Lösungsmittel fluorescieren.

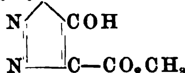
I. 

II. 

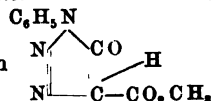
Lw.

Triazol-, Furodiazol- und Thiodiazolgruppe.

Otto Dimroth. Über desmotrope Verbindungen [5]). Mitbearbeitet von E. Eberhardt und E. Letsche. — Der durch Kondensation von Diazobenzolimid und Malonsäuremethylester erhaltene *1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäuremethylester* existiert in einer Enolform



und einer Ketoform



. Die Enolform

---

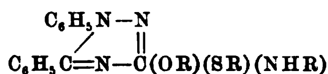
[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 343—349. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1673. — [3]) Ber. **37**, 3108—3111. — [4]) Monatsh. Chem. **19**, 483; JB. f. 1898, S. 2295. — [5]) Ann. Chem. **335**, 1—112; vgl. Ber. **35**, 4041—4060.

stellt eine starke Säure dar; ihre Affinitätskonstante ist die einer stark negativ substituierten Benzoësäure (100 K = 1,5). Die Ketoform ist eine vollkommen neutrale Verb. Der Enolester gibt in alkoh. Lsg. im Gegensatz zum Ketoester mit Eisenchlorid eine intensive rotbraune Färbung. In organischen Lösungsmitteln lagert er sich bei gewöhnlicher Temperatur mit mäßiger Geschwindigkeit, beim Kochen rasch in den Ketoester um. Der Verlauf der Umlagerung läßt sich titrimetrisch auf das genaueste verfolgen; alkalimetrische Titrationen sind nur anwendbar, wenn beide Isomeren in festem Zustande vorliegen, da die Isomerisation des Ketoesters in die Enolform durch Alkali nur unter diesen Umständen langsam erfolgt; in Lsg. findet dagegen durch Alkali sofortige Isomerisation des Ketoesters statt; dagegen läßt sich die Menge des Enolesters mit Hilfe des Mohrschen Verfahrens bestimmen, welches darin besteht, daß eine Säure in einer Lsg. von Kaliumjodid und Kaliumjodat pro Äquivalent Säure 1 At. Jod in Freiheit setzt, das dann mit Natriumthiosulfat bestimmt wird. Wie bei allen derartigen Umwandlungserscheinungen, spielt auch hier die Natur des Lösungsmittels eine große Rolle. Die Geschwindigkeit der Umlagerung von Enol- in Ketoester steigt im Sinne der Reihenfolge: W., Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Ä., Chlf., sie ist bei gleicher Temperatur in Chlf. 10000 mal größer als in W. Die Umlagerung verläuft nach der Gleichung einer monomol. Rk., sie ist deshalb von der Verdünnung unabhängig; dagegen ist sie in sehr hohem Maße abhängig von der Temperatur. Immerhin erfolgt die Umlagerung mit bemerkenswerter Langsamkeit; in Äthylalkohol bei 25° sind z. B. 20,5 Tage erforderlich, bis ein beliebiges Ketoestermolekül in Enol verwandelt und dann wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgekehrt ist. Da die Dissoziation mit steigender Verdünnung zunimmt, die Umwandlungsgeschwindigkeit aber von dem Grade der Verdünnung unabhängig ist, so ist es der undissoziierte Teil des Enolesters, welcher die Umlagerung eingeht. In Übereinstimmung hiermit bewirken Zusatz von Säure und Enolnatrium Steigerung der Umlagerungsgeschwindigkeit, Rückgang der Dissoziation. Die Rk. ist demnach keine Ionenrk. *1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylester* [1]). Enolform $C_{10}H_9O_3N_3 + H_2O$, Smp. 72 bis 73°, wasserfrei $C_{10}H_9O_3N_3$, Smp. 74°; Ketoform $C_{10}H_9O_3N_3$, Smp. 82°. Salze des Enolesters: Na-Salz, ll. in W.; NH_4-Salz, $C_{10}H_{12}O_3N_4$; Cu-Salz, $C_{20}H_{16}O_6N_6Cu + 2H_2O$; Ag-Salz, $C_{10}H_8O_3N_3Ag$. Anilinsalz des Enolesters, $C_{16}H_{16}O_3N_4$, Smp. 99°; Phenylhydrazinsalz, $C_{16}H_{17}O_3N_5$, Smp. 140 bis 141°; Benzidinsalz, $C_{32}H_{30}O_6N_8$, Smp. 149°; Dianisidinsalz, $C_{34}H_{34}O_8N_8$, Smp. 150°; o-Toluidinsalz, $C_{34}H_{34}O_6N_8$, Smp. 145 bis 146°; Verbindung von o-Toluidin mit Ketoester, $C_{34}H_{34}O_6N_8$, Smp. 119°. *1-Phenyl-5-benzoyloxytriazol-4-carbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{13}O_4N_3$, Smp. 104 bis 106°. *1-Phenyl-5-äthoxytriazol-4-carbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$, Smp. 93 bis 94°. *1-Phenyl-5-äthoxytriazol-(4)-carbonsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N_3 + H_2O$, Smp. 96 bis 97°; Cu-Salz. *1-Phenyl-5-äthoxy-1,2,3-triazol*, $C_{10}H_{11}ON_3$, Smp. 58 bis 59°. *1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol*, $C_8H_7ON_3$, Smp. 118°; HCl-Salz, $C_8H_7ON_3HCl$, Zersetzungsp. 124 bis 125°; K-Salz; Na-Salz, $C_8H_6ON_3Na$. *Benzoylphenyl-*

[1]) Vgl. Ber. 35, 4049.

oxytriazol, $C_{15}H_{11}ON_3$, Smp. 141 bis 142°. *Gefärbtes Einwirkungsprod. von Benzoldiazoniumchlorid auf Phenyloxytriazol*, $C_{14}H_{11}ON_5$, Smp. 131 bis 132°. *Farbloses Einwirkungsprod.*, $C_{14}H_{11}ON_5$, Smp. 162 bis 163°. *Verb.* $C_{17}H_{14}O_4N_4$ (aus Phenyltriazolcarbonsäure), Smp. 168°. *1-Phenyl-4-methyl-5-oxy-1,2,3-triazol*, Benzoylverb. $C_{16}H_{13}O_2N_3$, Smp. 91°; Verb. $C_{20}H_{23}O_2N_6J$ (aus 1-Phenyl-4-methyl-5-oxy-1,2,3-triazol), Smp. 168°. *1,4-Diphenyl-5-oxy-1,2,3-triazol*, $C_{14}H_{11}ON_3$, Smp. 150 bis 151°; Na-Salz, $C_{14}H_{10}ON_3Na$; Benzoylverb., $C_{21}H_{15}O_2N_3$, Smp. 132°; Methylester, $C_{15}H_{13}ON_3$, Smp. 126°. *1,4-Diphenyl-5-chlor-1,2,3-triazol*, $C_{14}H_{10}N_3Cl$, Smp. 137°. *4-Hydroxypyrazol*, $C_3H_4ON_3$, HCl-Salz, Smp. 149 bis 151°. *4-Oxypyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester*, $C_7H_8O_5N_2$, Smp. 232°. *Schm.*

Treat B. Johnson und George A. Menge. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylpseudoharnstoffe: 1,5-Diphenyl-3-aminopyrro-$\alpha\beta'$-diazolderivate [1]). — Frühere Untersuchungen von Wheeler und Johnson [2]), Wheeler und Beardsley [3]) hatten gezeigt, daß bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Acylthiocarbaminsäureester, $RCONHC{\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{OR}}$, $RCONHC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{SR}}$, Acyldithiocarbaminsäureester, $RCONHC{\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{SR}}$, und Acylimidothiokohlensäureester, $RCON{=}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{SR}{SR}}$, stets 1,5-Triazole der Formel



entstehen. Es schien sich die Gesetzmäßigkeit zu ergeben, daß die Tendenz der Gruppen CS alk., CS, CO, CO alk., mit dem H des Phenylhydrazins zu reagieren, im Sinne der Reihenfolge abnimmt; Vff. suchten die Regel an anderen Beispielen zu prüfen; da nach derselben H_2O leichter abgespalten wird als A., so sollten Acyl-(O)-pseudoharnstoffe 1,3-Triazole liefern; Vff. fanden nun, daß Acylpseudothioharnstoffe erst bei 130 bis 150° glatt und leicht mit Phenylhydrazin reagieren und 1,5-Triazole liefern, demnach eine Ausnahme von obiger Regel zeigen. Vff. zeigten ferner, daß das 1,3-Diphenyl-5-mercaptotriazol von Wheeler und Beardsley leicht aus Benzoylrhodanid und Acetonphenylhydrazin darstellbar ist. Ferner untersuchten Vff. genauer die Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoylrhodanid. Bei dieser Rk. entstehen 4 Körper, von denen 3 isoliert wurden: *Benzoylphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5CONHCSNHNHC_6H_5$, Smp. 136°, *1,5-Diphenyl-3-mercaptotriazol*, Smp. 187°, und *1,3-Diphenyl-5-mercaptotriazol*. Bei der Bildung letzterer Substanz sollte als Zwischenprod. $C_6H_5N{-}(CSNHCOC_6H_5)NH_2$ entstehen, das nicht isoliert werden konnte. Benzoylimidothiokohlensäurediäthylester liefert mit Pseudoäthylthioharstoff Äthylmercaptoäthoxy-1,3,5-triazin. Acylimidothiokohlensäurediäthylester liefert mit $NH_2(OH)$ in A.-Lsg. α'-Phenyl-β-äthoxyfuro-$\alpha\beta'$-diazol; das von Falck [4]) dargestellte Isomere läßt sich aus dem Ag-Salz des α'-Oxy-β-phenylfuro-$\alpha\beta'$-diazols

[1]) Amer. Chem. J. 32, 358—371. — [2]) Daselbst 24, 198 (1900). — [3]) Daselbst 27, 258; 29, 74; JB. f. 1903, S. 1677. — [4]) Ber. 19, 1481; JB. f. 1886, S. 1097.

durch C_2H_5J auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Acyl-(O)-pseudoharnstoffe reagieren leicht mit NH_2OH. Durch Einw. von Cl_2 auf Benzoylrhodanid entsteht ein sehr reaktionsfähiges Öl. *Experimenteller Teil. Benzoylimidothiokohlensäuredimethylester* aus Benzoylthiocarbaminsäureester, Jodmethyl und $NaOC_2H_5$, $C_{10}H_{11}O_2NS$, Sdp.$_{20}$ 200°, Smp. 43°, farblose Prismen. *Benzoylpseudomethyl-m-nitrophenylharnstoff*, $C_6H_5CON{=}C{-}(NHC_6H_4NO_2)OCH_3$, aus m-Nitroanilin und Benzoylimidothioäthylkohlensäuremethylester, Smp. 86 bis 88°; nadelähnliche Prismen. *Benzoylpseudomethylpseudocumylharnstoff*, analog aus Pseudocumidin, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, schöne, nadelähnliche Prismen, Smp. 87 bis 89°, sll. in Ä. und Bzl. *1,5-Diphenyl-3-pseudocuminaminotriazol*, $C_{23}H_{22}N_4$, aus Phenylhydrazin (1 Mol.) und vorstehendem Pseudoharnstoff (1 Mol.) bei 130°, Smp. 121 bis 123°, nadelförmige Prismen. *1,5-Diphenyl-3-phenylaminotriazol*, $C_{20}H_{16}N_3$, aus *Benzoylpseudoäthylphenylharnstoff* mit Phenylhydrazin, Smp. 202°, Nadeln (aus A.). *Benzoylpseudoäthyl-m-nitrophenylharnstoff*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$, aus m-Nitranilin und Benzoylimidothiokohlensäurediäthylester, Smp. 86 bis 88°, Prismen (aus A.). *Benzoylpseudoäthyl-m-chlorphenylharnstoff*, $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$, Smp. 47 bis 48°, lange Prismen (aus A.). *1,5-Diphenyl-3-m-chlorphenylaminotriazol*, $C_{20}H_{15}N_3Cl$, Smp. 195 bis 196°, kurze Prismen (aus A.). *Benzoylpseudoäthyl-p-tolylharnstoff*, $C_6H_5CON:C(OC_2H_5)NHC_6H_4CH_3$, Smp. 77 bis 78°, lange Nadeln. *1,5-Diphenyl-3-p-tolylaminotriazol*, $C_{21}H_{18}N_4$, Smp. 227 bis 228°, kleine Prismen (aus A.). *Benzoylpseudoäthyl-p-anisylharnstoff*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, Smp. 66 bis 67°, lange Prismen (aus A.). *1,5-Diphenyl-3-p-anisylaminotriazol*, $C_{21}H_{18}ON_4$, Smp. 224 bis 225°, Rosetten von Prismen (aus A.). *Benzoylpseudoäthylpseudocumylharnstoff*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Smp. 79 bis 80°, Prismen aus A. *Acetonderivat des a-Benzoyl-b-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5CONHCSN(C_6H_5)N{=}C(CH_3)_2$, aus Acetonphenylhydrazon und Benzoylrhodanid, Smp. 136°, Prismen aus A.; geht durch HCl und sd. W. in 1,3-Diphenyl-5-mercaptotriazol (Smp. 248°) über. *Äthylmercaptoäthoxyphenyl-1,3,5-triazin*, $C_{13}H_{15}ON_3S$, aus Pseudoäthylthioharnstoffhydrobromid in A.-Lsg. mit $NaOC_2H_5$ (je 1 Mol.) und Benzoylimidothiokohlensäurediäthylester, Smp. 47 bis 48°, Prismen, sll. in den üblichen Lösungsmitteln. *α'-Phenyl-β-äthoxyfuro-αβ'-diazol*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus Benzoylimidokohlensäurediäthylester und NH_2OH, Smp. 47 bis 48°, gedrungene Prismen. *α'-Äthoxy-β-phenylfuro-αβ'-diazol*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (vgl. Falck, l. c.), Smp. 36°, Nadeln. *Benzoylisocyanchlorid*, $C_6H_5CONCCl_2$, aus Benzoylrhodanid und Cl_2, Sdp.$_{31}$ 146 bis 148°, Öl, sehr reaktionsfähig gegen W., A. und Amine. *Schm.*

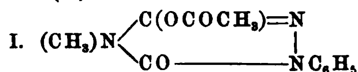
S. F. Acree. Über die Darstellung von Phenylurazol aus α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid, sowie Berichtigung hierzu [1]). — *α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid*, $C_2H_5O_2CN(C_6H_5)NHCONH_2$, liefert, in absolutem A. mit Natriumäthylat behandelt, das Mono- und Dinatriumsalz des Phenylurazols. Das Phenylurazol entsteht ferner, wenn α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid mit 1 Mol.-Gew. KOH in wäss. Lsg. erhitzt und die Lsg. dann mit HCl angesäuert wird. Der Reaktionsmechanismus ist in beiden Fällen verschieden. Der erste Vorgang ist ganz analog den

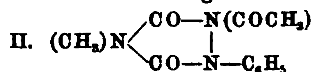
[1]) Ber. 37, 618—625, 995; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1680.

bekannten Natriumalkoholatkondensationen; der zweite Prozeß verläuft in 2 Phasen. Zuerst wird das α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid zum K-Salz der Phenylsemicarbazid-α-carbonsäure verseift, die beim Ansäuern unter Wasserabspaltung spontan in Phenylurazol übergeht. *Phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Kalium*, $C_8H_8O_3N_3K$, verliert bei 150° W. und geht in *Phenylurazolkalium*, $C_8H_6O_2N_3K$, über. *Phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Silber*, $C_8H_8O_3N_3Ag$, verliert ebenfalls bei 150° H_2O und liefert *Phenylurazolsilber*, $C_8H_6O_2N_3Ag$. *1-Phenylthiosemicarbazid-α-carbonsaures Kalium*, $C_8H_8O_2N_3SK + 2H_2O$, verliert bei 150° H_2O und liefert *1-Phenyl-3-thiourazolkalium*, $C_8H_6ON_3SK$; letzteres läßt sich scharf und quantitativ mit $^1/_{10}$n-Jodlsg. unter Anwendung von Stärke als Indikator titrieren. *1-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid-α-carbonsaures Natrium*, $C_9H_{10}O_2N_3SNa$, spaltet bei 130° H_2O ab und liefert *1-Phenyl-4-methyltriazolyl-3-mercaptannatrium*, $C_9H_8ON_3SNa$, das mit Silbernitrat das Ag-Salz, $C_9H_8ON_3SAg$, liefert. *Schm.*

S. F. Acree. Notiz über einige Reaktionen in der Urazolreihe[1]). — Wheeler und Johnson[2]) erhielten bei Einw. von Äthyljodid auf Phenylurazolsilber 1-Phenyl-3, 5-diäthoxyurazol und Phenylurazol, aber kein *1-Phenyl-3-äthoxyurazol*, während Vf. dieses letztere als das Hauptprod. der Rk. erkannte. Wheeler und Johnson erhielten die Verb. deshalb nicht, weil sie dieselbe beim Schütteln einer äth. Lsg. mit Alkali entfernt, aber das Extrakt zu untersuchen versäumt hatten. — Wheeler und Johnson bestreiten, daß die Substanz 1-Phenyl-2-hydro-3-äthoxyurazol als eine definierte, mit 1-Phenyl-3-äthoxy-4-hydrourazol tautomere Verb. besteht, und glauben, daß diese beiden Formeln dieselbe Verb. vorstellen. Die Möglichkeit dieser Art von Tautomerie kann aber als erwiesen gelten. — Durch Einw. von Acetylchlorid auf Phenylurazolsilber erhielten Wheeler und Johnson ein neues Diacetylderivat des Phenylurazols, aber kein Monoacetylderivat, während Vf. die Entstehung des Monoderivates nachgewiesen hat. Vf. führt diese Verschiedenheit darauf zurück, daß Wheeler und Johnson kein reines Phenylurazolsilber benutzt haben. *Ba.*

S. F. Acree. Über Acetylderivate des Phenylurazols[3]). — Vf. stellte sich die Aufgabe, die Konstitution der bisher bekannten Acetylderivate des *Phenylurazols*, nämlich des *Phenylacetylurazols*, Smp. 175°, des *Phenyldiacetylurazols*, Smp. 165°, und des *1-Phenyl-4-methylacetylurazols*, Smp. 113 bis 115°, festzustellen. Er führte zu dem Zwecke das Phenylacetylurazol vom Smp. 175° mit Hilfe von Diazomethan bei — 20° in ein Methylderivat über in der Annahme, daß hierbei keine Umlagerung einträte. Hierbei erhielt Vf. 1-Phenyl-4-methylacetylurazol (I), Smp. 94°; diese Verb. geht beim Erhitzen auf 140° oder im Verlaufe der Zeit in die isomere Verb. vom Smp. 113 bis 115° über, welche identisch ist mit dem oben angeführten 1-Phenyl-4-methylacetylurazol (II) von Busch. Vf. formuliert beide Verbb. folgendermaßen:





[1]) Amer. Chem. J. 31, 185—188. — [2]) Daselbst 30, 24; JB. f. 1903, S. 1073. — [3]) Amer. Chem. J. 32, 606—611.

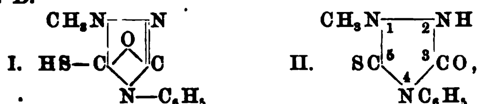
Späterhin ist es Vf. nicht mehr gelungen, das Isomere, Smp. 94°, wiederzuerhalten, stets entstand das vom Smp. 113 bis 115°. Vf. glaubt, daß das *Phenylacetylurazol* in 2 Isomeren existiert, von denen das eine die Gruppierung $C(OCOCH_3){=}N$, das andere die Gruppierung $CO{-}N(COCH_3)$ enthält; beide Isomeren wurden jedoch nicht isoliert; Vf. nimmt vielmehr an, daß das Phenylacetylurazol eine Mischung beider Isomeren darstellt. Das labile Phenyldiacetylurazol von Wheeler und Johnson[1]) hat Vf. nicht erhalten können. Entgegen den Angaben derselben Vff. entsteht bei der Einw. von Jodäthyl auf 1-Phenylurazolsilber 1-Phenyl-3-äthoxyurazol und 1-Phenyl-3,5-diäthoxyurazol. *Schm.*

S. F. Acree und O. W. Willcox. Über 1-Phenyl-3,5-dithiourazol[2]). — Die Erwartung, daß das *1-Phenyl-3,5-dithiourazol* ein Dienol der Formel

C_6H_5N—N
HSC   C—SH
  N

sein würde und sich dementsprechend wie eine starke zweibasische Säure verhalten würde, bestätigte sich nicht; es verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure; es ist jedoch möglich, daß in Wirklichkeit ein Dienol obiger Formel vorliegt. Ausgangsmaterial: *α-Thioncarbäthoxyphenyl-3-thiosemicarbazid*, $C_6H_5N(CSOC_2H_5)NHCSNH_2$, $C_{10}H_{13}ON_3S_2$, aus Phenylthiosemicarbazid mit Chlorthionkohlensäureester in Acetonlsg., Smp. 173° unter Zers. *1-Phenyl-3,5-dithiourazol*, $C_8H_7N_3S_2$, entsteht, wenn vorstehender Ester mit etwas mehr als der mol. Menge NaOH in wäss. Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt und die filtrierte Lsg. angesäuert wird, Smp. 181°, läßt sich in ein Monosilbersalz umwandeln. *Schm.*

M. Busch und Erich Opfermann. Über Umlagerungen in der Urazolreihe. II[3]). — Triazolabkömmlinge, die aus Thiosemicarbaziden durch Phosgen entstehen, zeigen eigenartige Isomerieerscheinungen[4]). Solche Triazole, die in 1-Stellung einen aliphatischen Rest tragen, existieren in 2 desmotropen Formen, einem Endoxytriazol (I) und einem Urazol (II), z. B.



während bei den Arylderivaten Tautomerie herrscht. Von den unten beschriebenen Paaren von Isomeren ist jedesmal das niedriger schm. Triazol labil; es geht bei der Schmelztemperatur häufig durch Behandeln mit Lösungsmitteln in das zugehörige Urazol über; das Triazol entsteht aus letzterem durch Lösen des Urazols in Ammoniak und Fällen mit verd. Säuren in der Kälte. Die Triazolabkömmlinge wurden aus den zugehörigen Thiosemicarbaziden mit Phosgen erhalten. *1-Benzyl-4-methyl-5-thiolendoxytriazol*, $C_{10}H_{11}ON_3S$, Smp. 117°; *1-Benzyl-4-methylthiourazol*, $C_{10}H_{11}ON_3S$, Smp. 157°; *1-Benzyl-4-allylthiolendoxytriazol*, $C_{12}H_{13}ON_3S$, Smp. 108°; *1-Benzyl-4-allylthiourazol*, $C_{12}H_{13}ON_3S$, Smp. 161°; *1-Benzyl-4-phenylthiolendoxytriazol*, $C_{15}H_{13}ON_3S$, Smp. 147°;

[1]) Amer. Chem. J. **30**, 24; JB. f. 1903, S. 1073. — [2]) Ber. **37**, 184—185; vgl. Amer. Chem. J. **27**, 126 (1902). — [3]) Ber. **37**, 2333—2338. — [4]) Vgl. Erste Abhandlung, Ber. **35**, 973.

1-Benzyl-4-phenylthiourazol, $C_{15}H_{13}ON_3S$, Smp. 218°; *2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid-1-carbonsäure*, $C_9H_{11}O_2N_3S$, Smp. 90°, aus 2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid und Phosgen; spaltet W. ab unter Bildung von *2-Phenyl-4-methylthiourazol*, $C_9H_9ON_3S$, Smp. 203°. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinverbindungen in heterocyklische Verbindungen. V. Abhandlung: Über die Acetyl- und Benzoylabkömmlinge des Hydrazins und ihre Überführung in heterocyklische Verbindungen [1]). — Durch Einw. von 3 Moll. Essigsäureanhydrid auf 1 Mol. Hydrazinhydrat in der Wärme entsteht neben Essigsäure und Dimethylfurodiazol, die durch Dest. im Vakuum entfernt werden, in guter Ausbeute *Diacethydrazid*, $C_4H_8O_2N_2$, Smp. 138°, $Sdp._{15}$ 209°; *Triacetylhydrazin* entsteht in geringer Menge neben dem überwiegend gebildeten Di- und Tetraacetylhydrazin bei der Einw. von 4 Moll. Essigsäureanhydrid auf 1 Mol. Hydrazinhydrat, farblose, zähflüssige Masse, $C_6H_{10}O_3N_2$. *Tetraacetylhydrazin*, $C_8H_{12}O_4N_2$, Smp. 85°, $Sdp._{15}$ 141°. *Dimethylfuro-(bb₁)-diazol*, $CH_3C\lessgtr^{N-N}_{O}\gtrless CCH_3$, $C_4H_6ON_2$, Fl., $Sdp._{760}$ 178 bis 179°; entsteht als Nebenprod. bei der Darst. der Acethydrazide, am leichtesten durch Erhitzen von Tetraacetylhydrazin auf 300 bis 350°. *Dimethylthio-(bb₁)-diazol*, aus Diacethydrazid (10 g) und P_2S_5 (30 g), $C_4H_6N_2S$, Smp. 64°, $Sdp._{760}$ 202 bis 203°, $Sdp._{14}$ 89°, weiß, beständig. *Dimethylpyrro-(bb₁)-diazol*, aus Diacethydrazid (5 g) und Chlorzinkammoniak (25 g) bei 250°, $C_4H_7N_3$, Smp. 141 bis 142°, $Sdp._{19}$ 159°, ganz schwache Säure. $AgNO_3$-Verb., $C_4H_7N_3AgNO_3$. Beim Erhitzen von Benzhydrazid (aus 1 Mol. Hydrazinhydrat und 1 Mol. Benzoësäureester) im Vakuum auf 200 bis 250° entstehen: Wenig Anilin und W., Hydrazin, Dibenzhydrazid, *Diphenylfuro-(bb₁)-diazol*, *s-Diphenyldihydrotetrazin*, *Diphenylpyrro-(bb₁)-diazol*. Diphenylpyrrodiazol entsteht auch durch Erhitzen von Diphenyldihydrotetrazin auf 280°, und seine Bildung beim Erhitzen von Benzhydrazid ist wohl auf die gleiche Rk. zurückzuführen. Dibenzhydrazid (aus Hydrazinhydrat nach Schotten-Baumann) zerfällt beim Erhitzen auf 250° oder unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in *Diphenylfurodiazol* und W., gibt mit P_2S_5 *Diphenylthiodiazol*, mit Chlorzinkammoniak *Diphenylpyrrodiazol*. *Tribenzoylhydrazin* (aus Dibenzhydrazid, Benzoylchlorid und Pyridin), $(C_6H_5CO)_2N-NHCOC_6H_5$

oder $C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow N-NHCOC_6H_5\\ \searrow O\end{matrix}$ / $C_6H_5CO\nearrow$, 1. Verb. Smp. 212°, 2. Verb. Smp. 198°.

Diphenylfurodiazol, $C_{14}H_{10}ON_2$, Smp. 138°, erhalten am besten durch Erhitzen von Hydrazinsulfat mit Benzoylchlorid. *Diphenylthiodiazol*, $C_{14}H_{10}N_2S$, Smp. 141 bis 142°, $Sdp._{17}$ 259°, $AgNO_3$-Verb., $C_{14}H_{10}N_2S\,NO_3Ag$, Smp. 175°, erweicht bei 160°. *Diphenylpyrrodiazol*, $C_{14}H_{11}N_3$, Smp. 190°. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. IX. Abhandlung: Über die Überführung der Hydrazide der Propionsäure und Isovaleriansäure in heterocyklische

[1]) J. pr. Chem. [2] **69**, 145—160; vgl. Ber. **32**, 796 u. 797; JB. f. 1899, S. 2247, sowie JB. f. 1903, S. 1682.

Verbindungen von Hermann Hille [1]). — *Diäthylfuro-(bb')-diazol*, $C_6H_{10}ON_2$, Fl., Sdp.$_{760}$ 198°, aus Dipropionylhydrazid (5,0 g) und Propionsäureanhydrid (9,0 g) im Bombenrohr bei 200°. *Diäthylthio-(bb')-diazol*, $C_6H_{10}N_2S$, Fl., Sdp.$_{14}$ 105°. *Diisobutyl-s-dihydrotetrazin*, $C_{10}H_{20}N_4$, Smp. 197°. Nebenprod. bei der Darst. von Isovaleriansäurehydrazid. *Diisobutylfuro-(bb')-diazol*, aus Isovaleriansäureäthylester und Hydrazinhydrat, $C_{10}H_{18}ON_2$, Fl., Sdp.$_{760}$ 232°, Sdp.$_{17}$ 140°. Entsteht auch aus Diisobutylfurodiazol und P_2O_5. *Diisobutylthio-(bb')-diazol*, $C_{10}H_{18}N_2S$, Fl., Sdp.$_{25}$ 130 bis 132°, aus Diisovalerianylhydrazid und P_2S_5. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. X. Abhandlung: Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbindungen von Gustav Zinsser [2]). — *n-Buttersäurehydrazid* aus n-Buttersäureäthylester und Hydrazinhydrat, $C_4H_{10}ON_2$, Smp. 44°, Sdp.$_{20}$ 138°. HCl-Salz, Smp. 148°. *Benzalbutyrylhydrazid*, $C_{11}H_{14}ON_2$, Smp. 98°. *Acetonbutyrylhydrazid*, $C_7H_{14}ON_2$, Smp. 82°. *C-Dipropyl-s-dihydrotetrazin*, durch Erhitzen von Buttersäurehydrazid im Bombenrohr auf 180°, $C_8H_{16}N_4$, Smp. 179°. *Symm.-sek. Butyrylhydrazid*, aus Hydrazinhydrat und Buttersäureanhydrid unter Kühlung, $C_8H_{16}O_2N_2$, Smp. 168°, Sdp.$_{24}$ 214°. *Dipropylfuro-(bb')-diazol*, $C_8H_{14}ON_2$, Fl., Sdp.$_{19}$ 123°. *Dipropylthio-(bb')-diazol*, $C_8H_{14}N_2S$, Fl., Sdp.$_{18}$ 127°. *Dipropylpyrro-(bb')-diazol*, $C_8H_{15}N_3$, Smp. 70°, Sdp.$_{16}$ 177°. Aus Dibutyrylhydrazid (10 g) mit Chlorzinkammoniak (100 g). Reinigung durch das Ag-Salz: $C_8H_{14}N_3Ag$, aus dem Ag-Salz durch H_2S in Freiheit gesetzt; entsteht anscheinend auch durch Erhitzen von Dipropyl-s-dihydrotetrazin, auch aus letzterem durch N_2O_3. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinverbindungen in heterocyklische Verbindungen. XI. Abhandlung: Über die Überführung von Isobuttersäure in heterocyklische Verbindungen von Leo Gutmann [3]). — *Isobutyrylhydrazid*, $C_4H_{10}ON_2$, Smp. 104°. *Benzalisobutyrylhydrazid*, $C_{11}H_{14}ON_2$, Smp. 103°. *Acetonisobutyrylhydrazid*, $C_7H_{14}ON_2$, Smp. 90 bis 91°, aus Isobutyrylhydrazid und Aceton. *C-Diisopropyl-s-dihydrotetrazin*, aus Isobutyrylhydrazid durch Erhitzen auf 270° in der Bombe, $C_8H_{16}N_4$, Smp. 221°. *Diisobutyrylhydrazid*, $C_8H_{16}O_2N_2$, Smp. 239°. *Diisopropylfurodiazol*, aus Diisobutyrylhydrazid und Isobuttersäureanhydrid durch 2tägiges Erhitzen in der Bombe auf 150°, $C_8H_{14}ON_2$, Fl., Sdp.$_{760}$ 209°. *Diisopropylpyrro-(bb')-diazol*, aus Diisobutyrylhydrazid und Chlorzinkammoniak bei 360°, $C_8H_{15}N_3$, Smp. zwischen 140 bis 150°, Ag-Salz, l. in NH_3. *Diisopropylthio-(bb$_1$)-diazol* aus dem Hydrazid mit P_2S_5, $C_8H_{14}N_2S$, Fl., Sdp.$_{27}$ 126°. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. XII. Abhandlung: Über die Überführung des sek.-symm. Laurinsäurehydrazids in $\beta\beta_1$-Diazolabkömmlinge von Christian Schätzlein [4]). — *Diundekylfuro-($\beta\beta_1$)-diazol*, aus symm.-sek. Laurylhydrazid durch Erhitzen unter vermindertem Druck, $C_{24}H_{46}ON_2$, Smp. 54°, Sdp.$_{22}$ 275°. *Diundekylthio-($\beta\beta_1$)-diazol*, aus dem Dihydrazid

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 69, 481—485. — [2]) Daselbst, S. 486—496. — [3]) Daselbst, S. 497—502. — [4]) Daselbst, S. 503—505.

(3 g) mit P_2S_5 (10 g) bei 160°, $C_{24}H_{46}N_2S$, Smp. 49°. *Diundekylpyrro-($\beta\beta_1$)-diazol*, aus Laurinsäurehydrazid durch 10stündiges Erhitzen im Rohr auf 300°, $C_{24}H_{47}N_3$, Smp. 85°. Entsteht auch durch Erhitzen von *Diundekyl-s-dihydrotetrazin*, $C_{24}H_{48}N_4$, Smp. 142°, im Vakuum auf 250°. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. XIII. Abhandlung: Dipentadekylfurodiazol und Dipentadekylthiodiazol von F. H. Dellschaft[1]). — *Dipentadekylfurodiazol*, durch Erhitzen von *Dipalmitylhydrazid* unter vermindertem Druck, $C_{32}H_{62}ON_2$, Smp. 72°. Als Nebenprod. entsteht ein in gelben, flachen Nadeln kristallisierender Körper vom Smp. 118°. *Dipentadekylthiodiazol*, aus Dipalmitylhydrazid (3,3 g) und P_2S_5 (10 g), $C_{32}H_{62}N_2S$, Smp. 60°. Auch hier wurden als Nebenprodd. die gelben Nädelchen vom Smp. 118° erhalten. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinverbindungen in heterocyklische Verbindungen. VII. Abhandlung: Über die Überführung des symm.-sek. Hydrazids der m-Chlorbenzoësäure in bb_1-Diazolabkömmlinge von Hans Foerster[2]). — *Di-m-chlorphenylfuro-(bb_1)-diazol*, aus Di-m-chlorbenzoylhydrazid mit $ZnCl_2$, $C_{14}H_8ON_2Cl_2$, Smp. 144°. $AgNO_3$-Verb., $C_{14}H_8ON_2Cl_2$, $AgNO_3$, Smp. 210°. *Di-m-chlorphenylthio-(bb_1)-diazol*, $C_{14}H_8N_2Cl_2S$, Smp. 151°. *Di-m-chlorphenylpyrro-(bb_1)-diazol*, $C_{14}H_9N_3Cl_2$, Smp. 220°. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. VIII. Abhandlung: Über die Überführung der sek.-symm. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo-(bb_1)-diazols und Thio-(bb_1)-diazols von Akop Johannissien[3]). — *Sek.-symm. o-Brombenzoylhydrazid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$, Smp. 245°. *Sek.-symm. m-Brombenzoylhydrazid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$, Smp. 265°. *Sek.-symm. p-Brombenzoylhydrazid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$, Smp. 300° unter Zers., alle drei aus Brombenzoylchloriden und Hydrazinhydrat. *Di-[2-bromphenyl]-furo-(bb')-diazol*, $C_{14}H_8ON_2Br_2$, Smp. 108°, $Sdp._{13}$ 240 bis 250°. *Di-[2-bromphenyl]-thio-(bb')-diazol*, $C_{14}H_8N_2SBr_2$, Smp. 117°. *Di-[3-bromphenyl]-furodiazol*, $C_{14}H_8ON_2Br_2$, Smp. 179°. *Di-[3-bromphenyl]-thio-(bb')-diazol*, $C_{14}H_8N_2SBr_2$, Smp. 175°. *Di-[4-bromphenyl]-furo-(bb')-diazol*, $C_{14}H_8ON_2Br_2$, Smp. 249°. *Di-[4-bromphenyl]-thio-(bb')-diazol*, $C_{14}H_8N_2SBr_2$, Smp. 237°. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. VI. Abhandlung: Über Tolyl- und Benzylderivate des Furodiazols und Thiodiazols von Henry P. Stevens[4]). — Die als Ausgangsmaterial dienenden symm.-sek. Säurehydrazide wurden nach den allgemeinen Methoden von Curtius erhalten: Einw. von Säureestern auf Hydrazinhydrat, Einw. von Jod oder Säureestern auf primäre Säurehydrazide. Die sek. Hydrazide der Toluylsäuren gehen durch Erhitzen auf 300° unter Wasserabspaltung in Furodiazole über. In gleicher Weise erhält man, zweckmäßig unter Zusatz von $ZnCl_2$, aus symm.-sek. Phenylessigsäurehydrazid Dibenzylfurodiazol. *o-Toluylsäurehydrazid*, $C_8H_{10}ON_2$, Smp. 124°. *m-Toluylsäurehydrazid*, $C_8H_{10}ON_2$,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 69, 506—508. — [2]) Daselbst, S. 382—384. — [3]) Daselbst, S. 474—481. — [4]) Daselbst, S. 366—381.

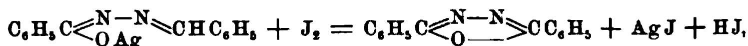
Smp. 97°. *p-Toluylsäurehydrazid*, $C_8H_{10}ON_2$, Smp. 117°. Alle drei aus Hydrazinhydrat (1 Mol.) und den entsprechenden Toluylsäureestern (1 Mol.). *Benzal-o-toluylsäurehydrazid*, $C_{15}H_{14}ON_2$, Smp. 164°. *o-Oxybenzal-o-toluylsäurehydrazid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, Smp. 166°. *Benzal-m-toluylsäurehydrazid*, $C_{15}H_{14}ON_2$, Smp. 139°. *Benzal-p-toluylsäurehydrazid*, $C_{15}H_{14}ON_2$, Smp. 235°. *o-Oxybenzal-p-toluylsäurehydrazid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, Smp. 197°. Alle fünf aus den entsprechenden Hydraziden und Benz- bzw. Salicylaldehyd. *Symm. Di-o-toluylsäurehydrazin*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, Smp. 216 bis 217°. *Di-o-toluylfurodiazol*, $C_{16}H_{14}ON_2$, Smp. 121°; $AgNO_3$-Verb., Zus. $C_{16}H_{14}ON_2\,2\,AgNO_3$, Smp. 156° unscharf. *Symm. Di-m-toluylsäurehydrazin*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, Smp. 214 bis 216°. *Symm. Di-p-toluylsäurehydrazin*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, Smp. 250°. *Di-m-toluylfurodiazol*, $C_{16}H_{14}ON_2$, Smp. 72°; $AgNO_3$-Verb., $C_{16}H_{14}ON_2AgNO_3$, Smp. 206°. *Di-p-tolylfurodiazol*, $C_{16}H_{14}ON_2$, Smp. 175°; $AgNO_3$-Verb., $C_{16}H_{14}ON_2\,AgNO_3$, Smp. 235°. *Dibenzylfurodiazol*, $C_{16}H_{14}ON_2$, Smp. 98°. *Di-p-tolylthiodiazol*, $C_{16}H_{14}N_2S$, Smp. 156 bis 158°. *Dibenzylthiodiazol*, $C_{16}H_{14}N_2S$, Smp. 98°. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XV. Abhandlung: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide und ihr Verhalten gegen Säurechloride und Jod von E. Münch[1]). — Vff. beschreiben eine größere Anzahl Kondensationsprodd. der Säurehydrazide mit Aldehyden und Ketonen und die Metallverbb. derselben. *Benzalbenzhydrazid*, aus Benzhydrazid und Benzaldehyd, $C_{14}H_{12}ON_2$, Smp. 206°, unzersetzt destillierbar. Na-Salz, $C_{14}H_{11}ON_2Na$. Ag-Salz, $C_{14}H_{11}ON_2Ag$, zers. sich bei 100°. HgCl-Verb., aus dem Na-Salz mit $HgCl_2$, $C_{14}H_{11}ON_2HgCl$. *p-Tolylalbenzhydrazid*, aus Benzhydrazid und p-Tolylaldehyd, $C_{15}H_{14}ON_2$, Smp. 155°. Ag-Salz, $C_{15}H_{13}ON_2Ag$, zers. sich bei etwa 180°. *Furalbenzhydrazid*, aus Benzhydrazid und Furol, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Smp. 182°. Ag-Salz, $C_{12}H_9O_2N_2Ag$. *Benzalacethydrazid*[2]), $C_9H_{10}ON_2$, Smp. 134°. Ag-Salz, $C_9H_9ON_2Ag$, zers. sich bei 227°. HgCl-Verb., $C_9H_9ON_2HgCl$. *Acetalbenzhydrazid*, aus Benzhydrazid und Acetaldehyd, $C_9H_{10}ON_2$, Smp. 162°. Bei der Einw. von Chloral auf Benzhydrazid entsteht zunächst ein Additionsprod. $CCl_3CH<^{OH}_{NH-NHCOC_6H_5} = C_9H_9O_2N_2Cl_3$, Smp. 72°; dieses verliert beim Erhitzen über 72° 1 Mol. W. und geht in *Chloralbenzhydrazid*, $C_9H_7ON_2Cl_3$, Smp. 194°, über. Ebenso entsteht bei der Einw. von Benzophenon auf Benzhydrazid zunächst das Additionsprod., $C_{20}H_{18}O_2N_2$, Smp. 108° (113°); bei längerem Erhitzen von Benzhydrazid (13,6 g) mit Benzophenon (18,2 g) auf 120° unter Druck entsteht *Benzophenonbenzhydrazid*, $C_{20}H_{16}ON_2$, Smp. 116,5°. Ag-Salz, $C_{20}H_{15}ON_2Ag$, Hg-Salz, $C_{40}H_{30}O_2N_4Hg$, Smp. 241°. *Glyoxaldibenzoylosazon*, $C_{16}H_{14}O_2N_4$; Na-Salz, $C_{16}H_{12}O_2N_4Na_2 + C_2H_5OH$; Ag-Salz, $C_{16}H_{12}O_2N_4Ag_2$; Hg-Salz, aus A.-Lsg., $C_{16}H_{12}O_2N_4Hg\,.\,2\,C_2H_5OH$. *Benzildibenzoylosazon*[2]), $C_{28}H_{22}O_2N_4$, Smp. 206°. Mononatriumsalz, $C_{28}H_{21}O_2N_4Na$; Dinatriumsalz, $C_{28}H_{20}O_2N_4Na_2\,.\,2\,C_2H_5OH$; Monosilbersalz, $C_{28}H_{21}O_2N_4Ag$; Disilbersalz, $C_{28}H_{20}O_2N_4Ag_2$; HgCl-

---

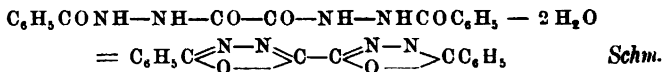
[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 393—422. — [2]) Daselbst [2] 51, 185; JB. f. 1895, S. 1442.

Verb., $C_{28}H_{20}O_2N_4Hg_2Cl_2$. *$aa_1$-Diphenyl-$b_1$-benzoyldihydrofuro-$bb_1$-diazol*, $C_6H_5C\langle\begin{matrix}N-N-COC_6H_5\\ \quad\ \ | \\ O-CH-C_6H_5\end{matrix}$, aus Benzalbenzhydrazidsilber, in Ä. suspendiert, mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzoylchlorid durch 4 stündiges Kochen auf dem Wasserbade, $C_{21}H_{16}O_2N_2$. Smp. 138°, wird durch verd. Säuren in Dibenzhydrazid und Benzaldehyd gespalten. *aa_1-Diphenyl-b_1-acetyldihydrofuro-bb_1-diazol*, aus Benzalbenzhydrazidsilber (20 g) in Tetrachlorkohlenstoff und Acetylchlorid (4 g), $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Smp. 98°; Spaltung durch Säuren in Benzaldehyd und Acetbenzhydrazid. *a-Methyl-a_1-phenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-bb_1-diazol*, aus Benzalacethydrazidsilber (10 g) und Benzoylchlorid (4 g) in Ä., $C_{18}H_{14}O_2N_2$, Smp. 53°. Spaltung durch Säuren analog. *a-Methyl-a_1-phenyl-b_1-acetyldihydrofuro-bb_1-diazol*, aus Benzalacethydrazidsilber (10 g) und Acetylchlorid (2,5 g) in Ä., $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Smp. 91°; wird durch kalte, alkoh. HCl in Diacethydrazid und Benzalacethydrazid gespalten. *aa_1-Triphenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-bb_1-diazol*, aus Benzophenonhydrazidsilber (10 g) mit Benzoylchlorid (3,4 g) in Ä., $C_{27}H_{20}O_2N_2$, Smp. 131°. Vff. untersuchten ferner die Einw. von J auf die Metallverbb. der Aldehydsäurehydrazone. Es entsteht *Diphenylfurodiazol* 1. aus Benzalbenzhydrazidsilber und J nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5C\langle\begin{matrix}N-N\\ O\,Ag\end{matrix}\rangle CHC_6H_5 + J_2 = C_6H_5C\langle\begin{matrix}N-N\\ O\end{matrix}\rangle CC_6H_5 + AgJ + HJ,$$

der freigewordene JH bildet aus einem weiteren Mol. Benzalbenzhydrazidsilber Benzalbenzhydrazid zurück; 2. aus der HgCl-Verb. des Benzalbenzhydrazids mit J; 3. durch Oxydation von Benzalbenzhydrazid mit Ferricyankalium oder Amylnitrit. *p-Tolylphenylfurodiazol* wurde in analoger Weise aus p-Tolylalbenzhydrazidsilber erhalten, $C_{15}H_{12}ON_2$. Smp. 126°. $AgNO_3$-Verb., $C_{15}H_{12}ON_2AgNO_3$, Smp. 258° unter Zers. *Furylphenylfurodiazol*, $C_{12}H_8O_2N_2$, Smp. 258° unter Zers. Darst. analog 1.; $AgNO_3$-Verb., $C_{12}H_8O_2N_2AgNO_3$, zers. sich bei 215°. Durch Einw. von J (1,5 g) auf die Hg-Verb. des Benzophenonbenzhydrazids (5 g) wurden 0,7 g *Diphenylketazin* und 1,8 g *aa_1-Triphenyl-b_1-benzoyldihydrofurodiazol*, $C_{27}H_{20}O_2N_2$, Smp. 131°, erhalten. Endlich studierten Vff. die Einw. von J (4,8 g) auf die Hg-Verb. des Glyoxalbenzoylosazons (10 g); sie erhielten *Diphenylbisfurodiazol* (1,6 g) und unverändertes Ausgangsprod. (2,6 g). Diphenylbisfurodiazol, $C_{16}H_{10}O_2N_4$, Smp. 270°; beständig; entsteht auch aus Oxaldibenzhydrazid durch P_2O_5:



$$C_6H_5CONH-NH-CO-CO-NH-NHCOC_6H_5 - 2H_2O$$
$$= C_6H_5C\langle\begin{matrix}N-N\\ O\end{matrix}\rangle C-C\langle\begin{matrix}N-N\\ O\end{matrix}\rangle CC_6H_5$$

Schm.

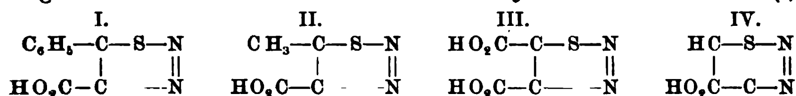
R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XVI. Abhandlung: Über Diazole und Bisdiazole von W. Kind[1]). — Durch Einw. von P_2O_5 (15 g) auf Benzhydrazid (10 g) in der Wärme erhielten Vff. *Diphenylfurodiazol*, *Diphenyl-s-dihydrotetrazin*, *Diphenylpyrrodiazol* und Diphenyltetrazin (?); durch Einw. von P_2S_5 (30 g) auf Benzhydrazid bei 210° im Vakuum entstehen: *Diphenylpyrrodiazol*, *Diphenylthiodiazol* (3,5 g). Durch Einw.

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 423—432.

von P_2S_5 (15 g) auf *Benzalbenzhydrazid* (5 g) im Vakuum bei 210° entstanden *Diphenylthiodiazol* (3 g), das gleichfalls in einer Menge von 2 g aus *Benzalazin* (5 g) und P_2S_5 (20 g) erhalten wurde. *Diacetyloxalhydrazid*, $C_8H_{10}O_4N_4 + 2H_2O$, aus Oxalhydrazid (10 g) und Essigsäureanhydrid (20 g), Smp. 276°. *Hexaacetyloxalhydrazid*, aus Oxalhydrazid (10 g) und Essigsäureanhydrid (50 g), $C_{14}H_{18}O_8N_4$, Smp. 156 bis 158°. *Dimethylbisfurodiazol*, $C_6H_6O_2N_4$, Smp. 212°, erhielten Vff. 1. aus Diacetyloxalhydrazid durch P_2O_5 bei 230°, 2. aus Hexaacetyloxalhydrazid durch Erhitzen, 3. aus Oxalhydrazid und Essigsäureanhydrid. Ag-Verb. $C_6H_6O_2N_4 . 2AgNO_3$, Smp. 215°, unter Zers. *Dimethylbisthiodiazol*, aus Diacetyloxalhydrazid (5 g) bei 150° durch P_2S_5 (15 g), $C_6H_6N_4S_2$, Smp. etwa 238°. $AgNO_3$-Verb., $C_6H_6N_4S_2AgNO_3$. *Dibenzoyloxalhydrazid*, aus Oxalhydrazid und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann, $C_{16}H_{14}O_4N_4 + 2H_2O$, Smp. 278°. *Diphenylbisthiodiazol*, aus Dibenzoyloxalhydrazid (10 g) durch P_2S_5 (30 g) bei 200° im Vakuum, Ausbeute 4 g, $C_{16}H_{10}N_4S_2$, Smp. etwa 252°. *Schm.*

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XVII. Abhandlung: Diphenylosotetrazin und Diphenylosotriazol von W. Münch und W. Kind [1]). — Vff. erhielten *Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin*, $C_{28}H_{20}O_2N_4$, Smp. 189°, 1. aus Benzildibenzoylosazonsilber durch J, 2. aus der HgCl-Verb. des Benzildibenzoylosazons durch J, 3. durch Oxydation von Benzildibenzoylosazon mit Ferricyankalium. *Monobenzoyldiphenylosotetrazin*, $C_{21}H_{16}ON_4$, Smp. 248°, aus Dibenzoyldiphenylosotetrazin durch kochende, verd. alkoh. HCl. Ag-Salz, $C_{21}H_{15}ON_4Ag$. HgCl-Verb., $C_{21}H_{15}ON_4HgCl$. *Diphenylosotetrazin*, $C_{14}H_{12}N_4$, Smp. 135°, aus Dibenzoyldiphenylosotetrazin durch kochende, konz. alkoh. HCl. HCl-Salz, $C_{14}H_{12}N_4 . HCl$, Smp. 183 bis 185°. *Benzaldiphenylosotetrazin*, $C_{21}H_{16}N_4$, Smp. 184°, aus der salzsauren Lsg. von Diphenylosotetrazin durch Benzaldehyd. Diphenylosotetrazin liefert in heißer alkoh. Lsg. mit Bromwasser *α-Tolandibromid*, $C_{14}H_{10}Br_2$, Smp. 205 bis 206°. *Diphenylosotriazol*, $C_{14}H_{11}N_3$, Smp. 138°, aus Diphenylosotetrazin 1. durch Stickoxyde, 2. durch Amylnitrit. Ag-Salz, $C_{14}H_{10}N_3Ag$. *Schm.*

Ludwig Wolff. Über 1,2,3-Thiodiazole. [Experimenteller Teil zusammen mit H. Kopitsch und A. Hall] [2]). — Vff. stellten zunächst folgende Thiodiazolcarbonsäuren dar: *α-Phenylthiodiazolcarbonsäure* (I).



Aus NH_4HS und dem Diazoanhydrid des Benzoylessigesters entsteht der Äthylester dieser Säure, Smp. 42°, leicht verseifbar. Die Säure ist schwer l. in W., Ä., Bzl., ziemlich ll. in heißem W., farblose Nadeln, Smp. 157° (unter CO_2-Entw.). *α-Methylthiodiazolcarbonsäure* (II). Der Ester dieser Säure wurde in ganz analoger Weise wie bei I aus dem Diazoanhydrid des Acetessigesters dargestellt, Smp. 35°. Die Säure kristallisiert aus heißem W. mit 1 Mol. H_2O, Smp. 74 bis 75°, ll. in A. und heißem W., Smp. der wasserfreien Säure ist 113°. Gegen Säuren und Alkalien sind

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 433—441. — [2]) Ann. Chem. 333, 1—21.

beide Verbb. viel beständiger als die entsprechenden Derivate der Diazoanhydride. Durch vorsichtiges Oxydieren mit $KMnO_4$ entsteht aus der Methylcarbonsäure die *Thiodiazoldicarbonsäure* (III), die man auch aus dem Diazoanhydrid des Oxalessigesters in der oben beschriebenen Weise erhalten kann. Die Säure kristallisiert mit 1 Mol. H_2O, farblose Nadeln, Smp. 98° (unter CO_2-Entw.), in W. und A. l., spaltet beim Erhitzen CO_2 ab und geht in *Thiodiazol-β-carbonsäure* (IV) über, farblose Prismen, die bei 228° in CO_2 und Thiodiazol zerfallen. Auch die beiden anderen β-Monocarbonsäuren geben beim Erhitzen oberhalb 160° CO_2 ab. Das *α-Phenylthiodiazol* aus Säure I ist ll. in Ä., A. und Chlf., schwer l. in W., Smp. 53 bis 53,5°, gegen Säuren und Alkalien sehr beständig. Die $HgCl_2$-Doppelverb., $C_8H_6SN_2HgCl_2$, ist in A. ll., Smp. 167°. Das Jodmethylat des Phenylthiodiazols, $C_8H_6N_2S$, $CH_3J + H_2O$, erhält man aus den Komponenten bei 120°, ll. in heißem W., Smp. 136°, und wasserfrei Smp. 158°. Mittels AgCl bekommt man daraus das Chlormethylat, farblose Nadeln. Aus diesem können leicht das Pt-Salz (Smp. 157°) und Au-Salz, $C_6H_9N_2SCl$, $AuCl_3$, Smp. 180°, dargestellt werden. Das *α-Methylthiodiazol* aus Verb. II ist eine wasserhelle Fl., $D.^0$ 1,2363, $Sdp._{755}$ 184°, ll. in Ä., A. und W. Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. Das Au-Salz, $C_3H_4N_2S$, $AuCl_3$, fällt in gelben Nadeln aus, Smp. 145°. Das Jodmethylat, $C_3H_4SN_2$, CH_3J, bildet farblose zerfließliche Kristalle, Smp. 76 bis 77°. Das Chlormethylat bildet Doppelverbb. mit $HgCl_2$, $PtCl_4$ (Smp. 212°) und $AuCl_3$, Smp. 136 bis 137°. Das *Thiodiazol* aus Säure III ist eine wasserhelle Fl., $D.^0$ 1,3202, $Sdp._{742}$ 157°, ll. in A. und Ä., l. in W., gegen Säuren beständig, wird von w. Laugen zers. Sein Chlorhydrat, Smp. etwa 70°, ist an der Luft zerfließlich. Das Au-Salz, $C_2H_2N_2S$, $AuCl_3$ (l. in w. A.), geht beim Behandeln mit 27 %iger HCl in $C_2H_2N_2S.HCl.AuCl_3$ über, gelbe Nadeln. Das Jodmethylat des Thiodiazols ist ll. in w. W., das Chlormethylat gibt Doppelverbb. mit $HgCl_2$ (Smp. 170 bis 171°), mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ (Smp. 207°, Gasentw.). — α-Phenylthiodiazolcarbonsäure, $C_9H_6N_2SO_2$, Smp. 157°; α-Methylthiodiazolcarbonsäure, $C_4H_4O_2N_2S + H_2O$, Smp. 74 bis 75°, $C_4H_4O_2N_2S$, Smp. 113°; Thiodiazoldicarbonsäure, $C_4H_2O_2N_2S + H_2O$, Smp. 98°; α-Phenylthiodiazol, $C_8H_6N_2S$, Smp. 53 bis 53,5°; α-Methylthiodiazol, $C_3H_4N_2S$, $Sdp._{755}$ 184°; Thiodiazol, $C_2H_2N_2S$, $Sdp._{742}$ 157°. *Fu.*

R. von Walther. Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Thiobenzamid [1]). — Vf. fand, daß in demselben Sinne wie Jod auch die Persulfate unter partieller Entschwefelung oxydierend auf die Thiosäureamide einwirken. Am vorteilhaftesten war die Anwendung von Ammoniumpersulfat, mit dessen wäss. Lsg. das Thiamid verrieben wird. Auf diese Weise erhielt Vf. aus Thiobenzamid *3,5-Diphenyl-1,2,4-thiodiazol*, $C_{14}H_{10}N_2S$, Smp. 91°, identisch mit dem Dibenzenylazosulfin von Hofmann und Gabriel [2]). Die Verb. ist eine schwache Base, gibt Doppelsalze, l. in konz. Säuren. Chromat: braunrote Kristalle; $HgCl_2$-Doppelsalz: weiße Nadeln, dissoziiert mit W.; $PtCl_4$-Doppelsalz: Zus. $(C_{14}H_{10}N_2S)_2$ $PtCl_6H_2$, orange gefärbte, mikroskopische Nädelchen. *Schm.*

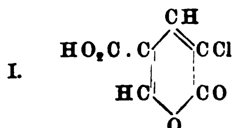
---

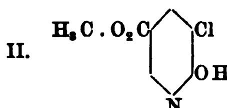
[1]) J. pr. Chem. [2] 69, 44—48. — [2]) Ber. 25, 1578—1589; JB. f. 1892, S. 2059.

R. Stollé. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. XIV. Abhandlung: Über Seleno-(bb_1)-diazole von Leo Gutmann[1]). — *Dimethylseleno-(bb_1)-diazol*, $C_4H_6N_2Se$, aus Diacethydrazid (6 g) mit P_2Se_5 (30 g) durch Erhitzen im Vakuum, Smp. 77°, Sdp.$_{28}$ 121°. Als Hauptprod. der Rk. entsteht *Dimethylfurodiazol*. $AgNO_3$-Verb., $C_4H_6N_2Se.AgNO_3$; *Diphenylseleno-(bb_1)-diazol* entsteht neben *Diphenylfurodiazol* durch Erhitzen von Dibenzhydrazid (10 g) und P_2Se_5 (40 g) im Vakuum auf 250°, $C_{14}H_{10}N_2Se$, Smp. 156°. *Schm.*

Pyrongruppe.

H. v. Pechmann und W. H. Mills. Über die Chlorcumalinsäure und ihre Überführung in Derivate des Pyridins[2]). — Cumalinsäure wird in Ggw. von Jod in Eisessiglsg. durch Chlor in *β-Chlorcumalinsäure* (I), $C_6H_3O_4Cl$, Smp. 187 bis 189°, verwandelt. Den *β-Chlorcumalinsäuremethylester*, $C_7H_5O_4Cl$, Smp. 134 bis 136°, aus A., erhält man aus der Säure und Methylalkohol durch HCl oder aus Chlorcumalinsäurechlorid, am besten aber durch Chlorieren von Cumalinsäuremethylester. Mit NH_3 liefert der Chlorcumalinsäureester *2-Oxy-3-chlorpyridin-5-carbonsäureester* (II), $C_7H_7O_3NCl$, Smp. 218°, aus W., dessen Na-Salz, $C_7H_6O_3NClNa$, wl. in NaOH ist und mit viel NaOH zu *2-Oxy-3-chlorpyridincarbonsäure*, $C_6H_4O_3NCl$, Smp. 308°, verseift wird.

I. 

II. 

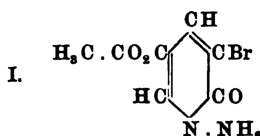
Diese Säure wird durch $POCl_3$ und PCl chloriert und in *2,3-Dichlorpyridin-5-carbonsäure*, $C_6H_3O_2NCl_2 + H_2O$, Smp. 162 bis 163°, verwandelt, welche durch HJ und P zu *3-Chlorpyridin-5-carbonsäure*, $C_6H_4O_2NCl$, Smp. 170 bis 171°, reduziert wird. Das Ag-Salz der letzteren Säure liefert endlich bei der trockenen Dest. *3-Chlorpyridin*, C_5H_4NCl, Sdp. 148°, welches als solches durch seine Beständigkeit gegen $NaOCH_3$ bei 100° erkannt wird, und dessen Chloroplatinat bei 174 bis 175° schm. Durch den Nachweis, daß das Endprod. in 3-Stellung chloriert ist, sind auch die Formeln aller dazu führenden Prodd. erwiesen. *Fro.*

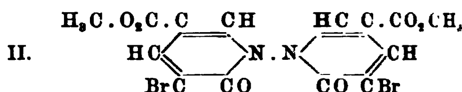
H. von Pechmann und W. H. Mills. Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromcumalinsäureester[3]). — Aus Bromcumalinsäureester und Hydrazinhydrat entsteht *1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester* (I), $C_7N_7O_3N_2Br$, Smp. 144 bis 144,5°, dessen Formel dadurch bewiesen wird, daß er sich mit Benzaldehyd zu der Benzylidenverb. $C_{14}H_{11}O_3N_2Br$, Smp. 173°, kondensiert, und dadurch, daß er sich durch salpetrige Säure in W., Stickoxydul und *Bromoxynicotinsäuremethylester*, $C_7H_6O_3NBr$, Smp. 221 bis 222°, spalten läßt. Durch konz. alkoh. NaOH wird der Ester (I) verseift zu *1-Amino-3-*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **69**, 509—512. — [2]) Ber. **37**, 3829—3836. — [3]) Daselbst, S. 3836—3841.

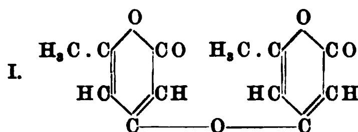
brom-2-pyridon-5-carbonsäure, $C_5H_4ON_2Br.CO_2H$, Smp. 238°, deren Benzylidenverb., $C_{13}H_9O_3N_2Br$, bei 243° schm.

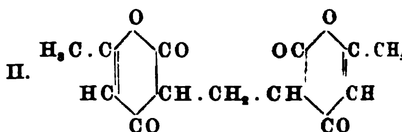




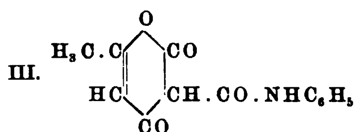
Wird der Ester I mit Bromcumalinsäureester in alkoh. Lsg. erhitzt, so entsteht *3,3'-Dibrom-1,1'-dipyridonyl-5,5-dicarbonsäuremethylester* (II), $C_{14}H_{10}O_6N_2Br_2$, Smp. 344° aus Nitrobzl., welcher leicht durch Zinkstaub in Eisessig zu Brompyridoncarbonsäureester, Smp. 221 bis 222°, reduziert werden kann. *Fro.*

W. Dieckmann und Fritz Breest. Notiz zur Konstitution der Dehydracetsäure [1]). — Vff. sprechen sich für die Formel von Feist und gegen die Formel von Collie aus. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. einer Spur von Acetylchlorid entsteht aus dem Triacetsäurelacton das *Anhydrid des Triacetsäurelactons* (I), Sdp.$_{18}$ 170 bis 172°.





Bei der Einw. von Triacetsäurelacton auf Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas Na-Acetat oder Pyridin entsteht dagegen *Dehydracetsäure*, Smp. 108 bis 109°. Mit Formaldehyd kondensiert sich Triacetsäurelacton zu *Methylenbistriacetsäuerelacton* (II), $C_{13}H_{12}O_6$, Smp. 245° aus A. Durch Einw. von Phenylcyanat auf Triacetsäurelacton entsteht *C-Carbanilidotriacetsäurelacton* (III), $C_{13}H_{11}O_4N$, Prismen aus A., Smp. 156°. Vff. sind damit beschäftigt, den experimentellen Vergleich zwischen Triacetsäurelacton und Hydroresorcinen und zwischen Dehydracetsäure und Acetylhydroresorcinen eingehend durchzuführen. *Fro.*

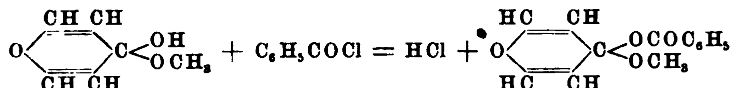


G. Ortoleva und G. Vassallo. Einwirkung des Jods auf Dehydracetsäure in Pyridinlösung [2]). — Bei dieser Rk. entstehen zwei Körper, deren einer aus 2 Moll. Dehydracetsäure durch Verlust zweier At. Wasserstoff entstanden zu sein scheint, eine *Verb.* $C_{16}H_{14}O_8$, Smp. 214 bis 215° aus Eisessig, darstellt, beim Erwärmen mit KOH Aceton liefert und Br zu einer Verb. vom Smp. 153 bis 154° addiert. Das andere Prod. ist unter Mitwirkung von Pyridin und Jod entstanden, erscheint als die *Verb.* $C_{13}H_{14}O_4NJ$, Schuppen aus W., Smp. 234°, und wird durch 50%ige KOH zers. Bei dieser Zers. entstehen weiße Blättchen, $C_{21}H_{16}NO_8$, welche bei 220° schwarz zu werden beginnen und sich bei 270° zers., und eine zweite Substanz, die wahrscheinlich mit Collies Triacetsäure identisch ist. *Fro.*

[1]) Ber. 37, 3387—3392. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, I, 342—347.

W. A. Plotnikow. Über die Verbindungen des Dimethylpyrons mit Trichloressigsäure [1]). — In allen Verbb., welche das *Dimethylpyron* mit einbasischen Säuren eingeht, kommt auf 1 Mol. desselben stets 1 Mol. der Säure, obwohl das Dimethylpyron nach Baeyer und Villiger [2]) als einwertige Base aufzufassen ist. Alle Versuche, ein Dichlorhydrat des Dimethylpyrons zu erhalten, mißlangen. Vf. fand nun, daß beim Zusammenbringen von Dimethylpyron und Chlf. in äth. Lsg. die Verb. $C_7H_8O_2 . CCl_3 . COOH$, Smp. $45^3/_4$ bis $46^1/_2$°, entsteht, welche also als die „normale" Verb. gleicher Moll. Dimethylpyron und Säure anzusehen ist. Läßt man aber die beiden Körper in Chlf.-Lsg. reagieren, so bildet sich die Verb. $C_7H_8O_2 . 2(CCl_3 . COOH)$, Smp. 66,5° bis 67,5°, also das Salz, welches dem zweiwertigen Dimethylpyron entspricht. Beide Salze sind einander sehr ähnlich, ll. in Chlf. und Ä. (das mit dem höheren Smp. ist schwerer l.), schwer l. im W. *Lw.*

Richard Willstätter und Rudolf Pummerer. Zur Kenntnis des Pyrons [3]). — Durch ihr verbessertes Verfahren zur Darstellung des Acetondioxalesters haben Vff. *Chelidonsäure* und mit dieser *Pyron* leicht zugänglich gemacht. Mit dem so gewonnenen Material wird die Salzbildung des Pyrons und seine Fähigkeit, Salze zu addieren, studiert. Vff. beobachten aber auch, daß Pyron K- und Na-Methylat zu gut kristallisierten Verbb. addiert, welche sich wieder mit Benzoylchlorid zu gut kristallisierten Verbb. umsetzen. Diese Rk. wird nach der folgenden Gleichung formuliert:



Durch diese Rk. wird es wahrscheinlich gemacht, daß auch die Salzbildung am Carbonylsauerstoff stattfindet. — Bei der Bereitung der Chelidonsäure aus Acetondioxalester ist es notwendig, den letzteren frei von NaCl zu erhalten, da sonst selbst in Ggw. von starker Mineralsäure das sehr wl. *übersaure Natriumsalz der Chelidonsäure*, $C_7H_4O_6 + C_7H_3O_6Na$, entsteht. Die bei 160° entwässerte Chelidonsäure, Smp. 262°, wird mit Cu-Pulver dest. und liefert so *Pyron*, Sdp.$_{18}$ 97°, Smp. 32,5°, dessen Chlorhydrat, $C_5H_4O_2 . HCl$, bei 139° schm. Mit Oxalsäure liefert Pyron in äth. Lsg. das primäre Salz, $C_2H_2O_4 . C_5H_4O_2$, Smp. 136,5°, in wäss. Lsg. das Salz $C_2H_2O_4 . C_5H_4O_2$, Smp. 139°, mit Goldchlorwasserstoffsäure die Salze $AuCl_4H . 3C_5H_4O_2$ und $AuCl_4H . 2C_5H_4O_2$, beide bei 116,5° schm.; das Pikrat, $C_5H_4O_2 . C_6H_3O_7N_3$, schm. bei 129°. Mit Salzen wurden die folgenden Additionsprodd. dargestellt und analysiert, welche alle bei 100° Pyron abgeben: $CaCl_2 . 2C_5H_4O_2$, ferner $HgCl_2 . C_5H_4O_2$ und $(C_5H_4O_2)_4(AgNO_3)_7$. Während wäss. Alkalien das Pyron sofort zers., wird $KOCH_3$ zu *Pyronkaliummethylat*, $C_5H_4O_2 . CH_3OK$, und $NaOC_2H_5$ zu *Pyronnatriumäthylat*, $C_5H_4O_2 . C_2H_5ONa$, beide kristallisiert und weiß, addiert. Mit Benzoylchlorid wird das Pyronkaliummethylat zu *Pyronmethylbenzoat*, $C_{13}H_{12}O_4$, Platten aus A., Smp. 98,5 bis 99°, umgesetzt. — Der Chelidonester addiert auch $CaCl_2$, $HgCl_2$ zu den

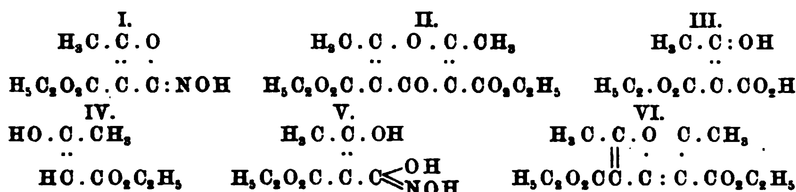
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1088—1091. — [2]) Ber. **34**, 2679. — [3]) Ber. **37**, 3740—3752.

Verbb. $(C_{11}H_{12}O_6)_2HgCl_2$ und $(C_{11}H_{12}O_6)_4 \cdot 3\,HgCl_2$ und $NaOC_2H_5$ zu der Verb. $C_{11}H_{12}O_6 \cdot C_2H_5ONa$, welche sehr leicht in chelidonestersaures Na übergeht. *Chelidonsäuremethylester*, schm. bei 122,5°, *Chelidonamid*. $C_5H_2O_2(CONH_2)_2$, entsteht außerordentlich leicht aus Chelidonester und NH_3 in wäss. oder alkoh. Lsg., schm. nicht und wird durch Alkali leicht verseift. *Fro.*

F. Carlo Palazzo. Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester[1]). — In einer im Jahre 1902 veröffentlichten Arbeit hat Vf. als Prod. der in der Überschrift genannten Rk. eine Verb., $C_6H_9O_3N$, beschrieben. Bei wiederholter Durcharbeitung hat sich gezeigt, daß dieses Prod. noch nicht rein war und darum auch nicht der obigen Formel, sondern vielmehr der Formel $C_7H_9O_4N \cdot H_2O$ entspricht. — Der reine, feste *Dimethylpyrondicarbonsäureester* wird mit 2 Moll. Hydroxylaminchlorhydrat gemischt, auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erhitzt und dann mit 1 Mol. Na_2CO_3 in so wenig wie möglich W. versetzt und unter Schütteln weiter in sd. W. erwärmt, bis die Entw. von CO_2 aufhört. Da das Prod. mit dem Ausgangsmaterial und dessen Zersetzungsprodd. verunreinigt und dazu sehr zersetzlich ist, wird es im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet und mit Bzl. extrahiert, in welchem es unl. ist, und dann aus HCl-haltigem W. kristallisiert. Die neue Verb. schm. bei vorsichtigem Erhitzen bei 166°, zers. sich stürmisch beim Erhitzen unter Kohleabscheidung, färbt sich mit $FeCl_3$ rot, wird von Silbersalz weiß und von Cu-Salz grün gefärbt, ist flüchtig mit Wasserdämpfen, reduziert Fehlingsche Lsg. nicht und liefert mit HJ Jodäthyl. Vf. überzeugt sich umständlich, daß seine Verb. kein Gemenge ist, und bestimmt ihren Wassergehalt durch Trocknen im Vakuum über H_2SO_4, ebenso ihre Molekulargröße durch kryoskopische Bestimmung. Das Silbersalz, $C_7H_8O_4NAg$, welches sehr beständig ist, wird analysiert; titrimetrisch wird festgestellt, daß die Verb. nur ein Hydroxyl enthält. Verschiedene Versuche, Äthyl, Acetyl oder Benzoyl in die Verb. einzuführen, mißlingen, dagegen gelingt es, das Ag-Salz mit Jodäthyl umzusetzen und so zu der Äthylverb. $C_7H_8O_3NOC_2H_5$, Smp. 80°, zu kommen. — Sorgfältige Nachforschungen nach den Nebenprodd. der Rk. ergeben, daß bei derselben Aceton und Äthyl-A. abgespalten werden, was Vf. dahin auslegt, daß das primäre Abspaltungsprod. Acetessigester ist, welcher in der Reaktionsmasse selbst weiter in Aceton und A. zerfällt. Das oben beschriebene Ag-Salz enthält ein Äthoxyl, die oben beschriebene Äthylverb. deren zwei. Zur Aufklärung der Konstitution der neuen Verb. wird sie der Spaltung mit H_2SO_4 unterworfen, welche nach der Gleichung $C_7H_9O_4N + 4\,H_2O = H_2NOH + 2\,CH_3COOH + CO_2 + C_2H_5OH$, also unter Bildung von Hydroxylamin, Essigsäure, CO_2 und A. verläuft. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert die neue Verb. CO_2, Essigsäure, Oxalsäure und die Säuren des Stickstoffs, insbesondere salpetrige Säure und Salpetersäure. — In einer sehr eingehenden Diskussion des oben gegebenen Tatsachenmaterials kommt Vf. zu dem Resultat, daß der neuen Verb. wohl die Formel I, welche mit allen Beobachtungen übereinstimmt, zuzuteilen sei. Der Dimethylpyrondicarbonsäureester soll nach Conrad und Guthzeit der Formel II entsprechen und könnte

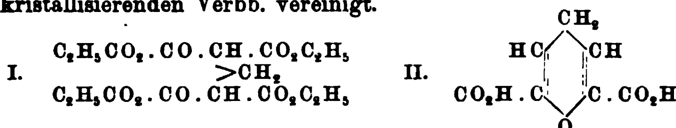
[1]) Gazz. chim. ital. 34. I, 458—482.

in die Bruchstücke III und IV zerfallen. Dieser Zerfall würde der Beobachtung von Conrad und Guthzeit entsprechen, welche bei der Zers. des Esters nur Acetessigester und CO_2 beobachtet haben. Das Bruchstück III könnte in Ggw. von Hydroxylamin die Hydroxamsäure (V) liefern, deren Anhydrid die neue Verb. I wäre. Conrad und Guthzeit haben aber anerkannt, daß dem Ausgangsester auch die Formel VI zukommen könne.



Wenn dies der Fall ist, so könnte derselbe durch Aufnahme von H_2NOH direkt in die Verb. I und Acetessigester zerfallen. Die Konstitutionsformel I der neuen Verb. erklärt übrigens sowohl ihr Verhalten bei der Spaltung durch H_2SO_4, als auch bei der Oxydation, ihre Unempfindlichkeit gegen Fehlingsche Lsg., ihren Gehalt an nur einer Hydroxylgruppe und die Beständigkeit ihres Ag-Salzes. Daß die neue Verb. Brom nicht addiert, erklärt Vf. mit Schlüssen, die sich auf die Theorien von Thiele über die konjugierten Doppelbindungen aufbauen. *Fro.*

E. E. Blaise und H. Gault. Untersuchungen in der Pyronreihe [1]. — Aus 2 Moll. Oxalessigster und 1 Mol. Formaldehyd entsteht in Ggw. von Piperidin ein Kondensationsprod. (I), welches wasserfrei bei 80 bis 81° schm. und sich mit H_2S, mit Phenylhydrazin und mit Hydrazin zu gut kristallisierenden Verbb. vereinigt.



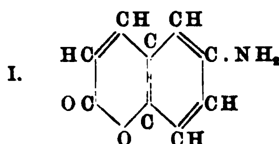
Bei der Verseifung mit verd. HCl entwickelt dieses Prod. CO_2 und liefert die *Dioxopimelinsäure*, $CO_2H.CO.(CH_2)_3CO.CO_2H$, Smp. 127°. Die Dioxopimelinsäure liefert leicht die Salze mit Na, K und Cu und die gut kristallisierenden Verbb. mit Hydrazin, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Hydroxylaminchlorhydrat, Anilin und Bisulfit; Ester der Dioxopimelinsäure entstehen aus der Säure und den Alkoholen bei etwa 120°; die anderen Methoden der Esterbildung scheinen zu Verbb. der Formel $RO_2C.CO.(CH_2)_2.CH:C<^{OR}_{CO_2R}$ zu führen. Unter passenden Bedingungen kann die Dioxopimelinsäure unter Entziehung von W. in die *Pyrondicarbonsäure* (II) übergeführt werden, welche sich bei 250° zers., ohne zu schm., schöne Nadeln bildet und gut kristallisierende Salze und Ester liefert. *Fro.*

Edgar Wedekind. Über die Produkte, welche durch die Einwirkung von tertiären Basen auf einige Säurechloride erhalten werden [2]. — Vf. sucht die Konstitution der Verb. aufzuklären, welche aus Tri-

[1] Compt rend. 139, 137—139. — [2] Chem. News 90, 182—183.

äthylamin und Phenylessigsäure erhalten wird. Die neue Verb. zeigt gleichzeitig das Verhalten eines Lactons, Monoketons und primären Alkohols; beim Behandeln mit NH_3 unter Druck entsteht ein sehr stabiles Pyridinderivat. Demnach scheint es sich um ein Homologes des Pyronons zu handeln, und zwar um *Benzyldiphenylpyronon*. — Aus Isobuttersäurechlorid und tertiärem Amin wird ein neuer, flüchtiger, in farblosen Nadeln kristallisierender Körper erhalten, den Vf. als ein Tetramethylenderivat betrachtet. *Ba.*

Gilbert Thomas Morgan und Frances Mary Gore Micklethwait. 6-Aminocumarin[1]). — *6-Aminocumarin* (I) verhält sich beim Diazotieren unähnlich den Aminonaphtalinen, aber ähnlich den Diazoniumsalzen von der Art des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids. 6-Aminocumarin ist merkwürdigerweise gelb gefärbt, ebenso alle seine basischen Derivate, nicht aber deren Salze und Acylderivate.

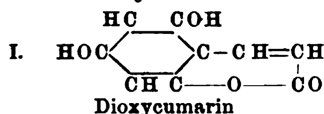
I. 

Vff. nehmen an, daß die Farbe durch die gegenseitige Einwirkung der Aminogruppe und der ungesättigten Lactongruppe zustande komme. — Cumarin wird durch HNO_3 in Eisessig in Ggw. von H_2SO_4 in *6-Nitrocumarin*, Smp. 181 bis 182° (Täge gibt 185° an), verwandelt, letzteres durch HCl und Fe zu *6-Aminocumarin*, strohgelbe Nadeln, Smp. 163 bis 164°, red. Farblose Derivate sind *Formyl-6-aminocumarin*, $C_9H_5O_2.NH.COH$, Smp. 175 bis 176°, *Lactyl-6-aminocumarin*, $C_9H_5O_2.NH.CO.CHOH.CH_3$, Smp. 159 bis 160°, *Benzolsulfonyl-6-aminocumarin*, $C_9H_5O_2.NH.SO_2.C_6H_5$, Smp. 159°. Schwach gefärbt ist *Benzyliden-6-aminocumarin*, $C_9H_5O_2.N:CH.C_6H_5$, Smp. 150 bis 151°. Diazotiert man 1 Mol. 6-Aminocumarin und fügt dann ein zweites Mol. der Base in A. hinzu, so entsteht *6:6'-Diazoaminocumarin*, $C_9H_5O_2.N_2.NH.C_9H_5O_2$, gelbbraune Verb., Smp. 230 bis 234°, welche sich mit *β*-Naphtol zu Aminocumarin und *Cumarin-6-azo-β-naphtol*, $C_9H_5O_2.N_2.C_{10}H_6OH$, Smp. 222°, umsetzt. Aus Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 6-Aminocumarin entsteht *p-Nitrobenzoldiazo-6-aminocumarin*, $NO_2.C_6H_4.N_2.NH.C_9H_5O_2$, gelbe Kristalle, die sich bei 218 bis 225° zers. — *Cumarin-6-diazoniumsulfat*, $C_9H_5O_2.N_2.HSO_4$, bildet farblose Kristalle, die relativ beständig sind. Wird 6-Aminocumarin in HCl-Lsg. diazotiert und dann mit $SnCl_2$ reduziert, so entsteht *6-Cumarylhydrazin*, kanariengelbe Nadeln aus Bzl., Smp. 165 bis 167°, dessen gelbe Benzylidenverb., $C_9H_5O_2NH.N:CH.C_6H_5$, bei 190 bis 194°, dessen farblose Acetylverb., $C_{11}H_{10}O_3N$, bei 163° schm. — Aus der HBr-Verb. des 6-Aminocumarins und Methyl-A. entsteht bei 160° *6-Cumaryltrimethylammoniumbromid*, $C_9H_5O_2.N(CH_3)_3Br$, farblose Nadeln aus A., Smp. 229°. *6-Cumaryltrimethylammoniumjodid*, $C_9H_5O_2.N(CH_3)_3J$, farblose Nadeln, Smp. 202 bis 207°, entsteht aus dem Aminmethyljodid und KOH und wird durch Erhitzen oder durch Silberoxyd in das gelbe *Dimethyl-6-aminocumarin*, $C_9H_5O_2.N(CH_3)_2$, Smp. 85 bis 86°, verwandelt. Monoalkylierte Aminocumarine werden über das Benzolsulfonaminocumarin durch Behandlung mit Alkyljodid und KOH und darauffolgende Hydrolyse mittels HCl bei 150 bis 170° dargestellt. So werden gewonnen *Benzolsulfonäthyl-6-*

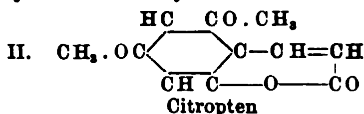
[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1230—1238.

aminocumarin, $C_9H_5O_2 . N(C_2H_5) . CO_2 . C_6H_5$, farblos, Smp. 124°, *Äthyl-6-aminocumarin*, gelbe Nadeln, Smp. 83°, *6-Cumaryläthylnitrosamin*, $C_9H_5O_2 . (C_2H_5) . NO$, farblose Nadeln, Smp. 90°. *Benzolsulfonmethylaminocumarin*, $C_9H_5O_2 . N(CH_3) . SO_2 . C_6H_5$, farblos, Smp. 165 bis 167°, *Methyl-6-aminocumarin*, $C_9H_5O_2 . NH . CH_3$, gelbe Nadeln, Smp. 105 bis 106°, und *6-Cumarylmethylnitrosamin*, $C_9H_5O_2 . N(CH_3) . NO$, farblose Nadeln, Smp. 168 bis 169°. *Fro.*

Ernst Schmidt. Über das Citropten (Citronenölstearopten, Citronencampher, Citrapten, Limettin[1]). — Das *Citropten*, das sich in den hochsiedenden Anteilen des Citronenöles und Limettaöles (Limettin) findet, wird durch Behandeln des Citronenölrückstandes mit Ä. von öligen Beimengungen getrennt und durch Kristallisation aus Methyl-A.-Aceton und verd. A. in langen, glänzenden Nadeln oder säulenförmigen Kristallen vom Smp. 146 bis 147° erhalten; sehr wl. in sd. W., wl. in Ä.; P. Ä., leichter l. in A., Aceton, Chlf. Die alkoh. Lsg. zeigt blaue Fluorescenz, jedoch neutrale Rk. Es löst sich in heißem Alkali und wird aus dieser Lsg. durch Säuren unverändert ausgefällt. Konz. H_2SO_4 löst das Citropten mit gelber Farbe, die auf Zusatz von wenig HNO_3 oder $KMnO_4$ grün, auf Zusatz von viel HNO_3 rot wird. Seine Zusammensetzung ist $C_{11}H_{10}O_4$. Es enthält zwei Methoxylgruppen. Das entmethylierte Citropten zeigt mit *Äskuletin* und *Daphnetin* keine Ähnlichkeit. Bei vorsichtigem Schmelzen mit KOH liefert es *Phloroglucin*, Smp. 216 bis 218°, und *Essigsäure*. Essigsäureanhydrid und sd. 2%ige H_2SO_4 verändern Citropten nicht. Beim Erwärmen mit verd. HNO_3 entsteht ein kristallisiertes *Nitroderivat*. Mit Brom resultiert ein bei 250 bis 260° schm. *Dibromid*, $C_{10}H_{10}Br_2O_4$, gelbe Nadeln. Das Citropten trägt den Charakter eines Säureanhydrids bzw. Lactons. (Säurezahl 277,7 und 278,6, berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$: 281,8.) Die Säure selbst ist nicht beständig. Wird es in methylalkoh. Lsg. mit 2 Moll. NaOH und CH_3J behandelt, so bildet sich ein *Methyläther*, aus dem beim Verseifen eine Säure vom Smp. 215° resultiert, drusenartig gruppierte Kristalle aus verd. A. Die Vermutung des Vf., daß Citropten als *Dimethoxycumarin* anzusprechen ist, wurde von Tilden und Burrows[2]) bestätigt durch den Abbau des Dibromlimettins. Vf. hat nunmehr die Synthese des Citroptens bewerkstelligt (in Gemeinschaft mit F. Flächer): Nach Gattermann und Köbner[3]) wurde Phloroglucin in Phloroglucinaldehyd übergeführt, letzterer wurde nach Baermann[4]) mit Natriumacetat und Acetanhydrid und darauffolgende Verseifung des Acetylderivates mit verd. H_2SO_4 in ein *Dioxycumarin* (I) verwandelt und dieses mit CH_3J und KOH in Methylalkohol methyliert.

I. 

Dioxycumarin

II. 

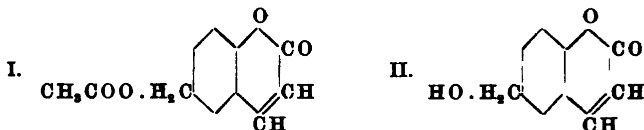
Citropten

Das Rk.-Prod. wurde mit Ligroin ausgekocht, aus welcher Lsg. sich beim Verdunsten Nadeln abschieden, die, aus A. kristallisiert, bei 146

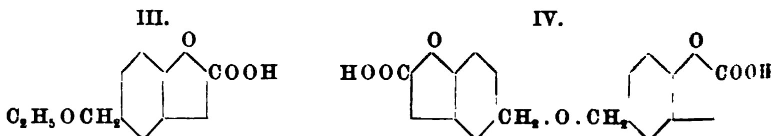
[1]) Arch. Pharm. **242**, 288—295; vgl. auch Apothekerzeit. **6**, 619. — [2]) Chem. Soc. J. **81**, 508. — [3]) Ber. **32**, 280; JB. f. 1899, S. 1894. — [4]) Inaug.-Diss., Freiburg i. Br.

bis 147° schmolzen und sich in jeder Beziehung identisch mit *Citropten* (II) erwiesen. *Stlm.*

R. Störmer und Ed. Ötker. Über einen Alkohol des Cumarins und seine Überführung in einen solchen des Cumarons (XVII. Abhandlung aus dem Cumarongebiet[1]). — Bei der Einw. von Formaldehyd und HCl auf Salicylaldehyd entsteht nach Behn und Störmer *Chlormethylsalicylaldehyd*, $ClCH_2.C_6H_3(OH).CHO$, neben demselben aber der *Äther*, $OCH.C_6H_3(OH)CH_2.O.CH_2.C_6H_3(OH).CHO$, gelbliches Öl, unl. in W., welcher durch HCl-Gas in die Chlormethylverb. übergeführt wird. Durch Kochen mit W. wird die Chlormethylverb. in den in W. l. Salicylaldehydalkohol übergeführt, durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird die Chloromethylverb. in *Acetoxymethylcumarin* (I), Smp. 108 bis 109°, $Sdp._{10}$ 205 bis 207°, verwandelt.



Durch Kochen mit konz. HCl wird das Acetoxymethylcumarin zu *Chlormethylcumarin*, $C_{10}H_7O_2Cl$, Nadeln aus Bzl.-Ligroin, Smp. 140 bis 141°, verseift, letzteres durch Kochen mit W. in *Oxymethylcumarin (Cumarincarbinol)* (II), $C_{10}H_8O_3$, Nädelchen aus W., Smp. 150°, verwandelt. Mittels CrO_3 und Eisessig erhält man aus dem Alkohol II den *Cumarinaldehyd*, $C_{16}H_6O_3$, Smp. 187°, dessen Oxim, $C_{10}H_7O_3N$, bei 223° schm., dessen Semicarbazon, $C_{11}H_9N_3O_3$, bei 305° sintert, aber bei 320° noch nicht schm. Mit demselben Oxydationsmittel kann der Aldehyd weiter zu *Cumarincarbonsäure*, $C_{10}H_6O_4$, Smp. 267 bis 268°, oxydiert werden, deren Methylester bei 174° schm. Bei der Einw. von Brom auf Acetoxymethylcumarin (I) in CCl_4 entsteht ein Gemenge von *4-Äthoxymethylcumarilsäure* (III), Nadeln aus Bzl.-Ligroin, Smp. 163 bis 164°, deren Ca-Salz, $C_{24}H_{22}O_8Ca$, analysiert wird, und von dem amorphen *alkoholischen Äther der Oxymethylcumarilsäure* (IV), Smp. 258 bis 260°.

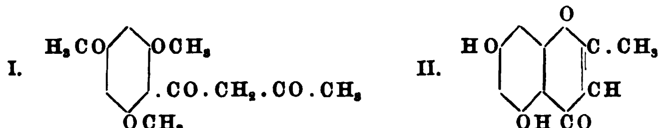


Beide Verbb. werden durch HCl in A. in *4-Chlormethylcumarilsäureäthylester*, $C_{12}H_{11}O_3Cl$, Prismen aus Bzl., Smp. 65 bis 66°, verwandelt, letzterer mit 15%iger alkoh. KOH zu *4-Oxymethylcumarilsäure*, $C_{10}H_8O_4$, Smp. 210°, verseift. Das Ca-Salz, $C_{20}H_{14}O_8Ca$, der Oxymethylcumarilsäure ist ll. in W., durch CrO_3 in Eisessig wird sie zu *1,4-Cumarondicarbonsäure*, $C_{10}H_6O_5$, bei 310° noch nicht schmelzend, oxydiert. Wird die Oxymethylcumarilsäure über ihr Ca-Salz in das Mercurosalz verwandelt und letzteres trocken dest., so entsteht *4-Oxymethylcumaron (Cumaryl-4-carbinol, Cumaronalkohol)*, $C_9H_8O_2$, $Sdp._{12}$ 147 bis 150°, Smp. 26 bis 27°, dessen Phenylurethan, $C_{16}H_{13}NO_3$, bei 90° schm., neben Reduktions-

[1]) Ber. 37, 192—203.

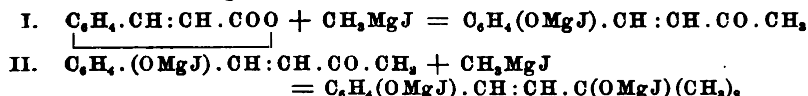
prodd., welche der Ggw. metallischen Quecksilbers zu danken sind und aus 4-Cumaronaldehyd sowie aus 4-Methylcumaron bestehen dürften. *Fro.*

J. Jochum und St. von Kostanecki. Über das 1,3-Dioxy-β-methylchromon [1]). — Phloracetophenondimethyläther und Essigester paaren sich in Ggw. von Na-Metall zu *2,4,6-Trimethoxyacetylacetophenon* (I), $C_{13}H_{16}O_5$, Prismen aus A., Smp. 94 bis 85°.



Starke HJ führt dieses Diketon beim Kochen in *1,3-Dioxy-β-methylchromon* (II), $C_{10}H_8O_4$, Smp. 290°, über. Die Acetylverb. dieses Chromons das *1,3-Diacetoxy-β-methylchromon*, $C_{14}H_{12}O_6$, schm. bei 149°. *Fro.*

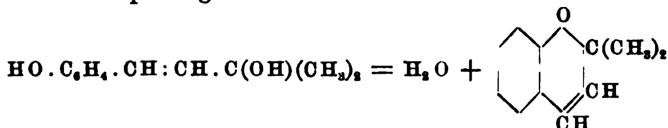
J. Houben. Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Lactone. I [2]). — Bei der Einw. fetter Alkylmagnesiumhalogenide auf Cumarin entstehen *Benzpyrene*, die Vf. *Chromene* nennt, nach den Gleichungen:



$$\text{I.}\quad C_6H_4.CH:CH.COO + CH_3MgJ = C_6H_4(OMgJ).CH:CH.CO.CH_3$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4.(OMgJ).CH:CH.CO.CH_3 + CH_3MgJ = C_6H_4(OMgJ).CH:CH.C(OMgJ)(CH_3)_2$$

Die nach der letzten Gleichung erzeugte Verb. zers. sich mit W. und liefert durch Abspaltung von W. das Chromen:



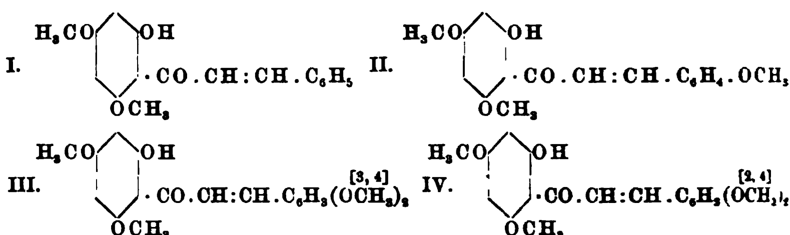
So werden bereitet mittels Methyljodid *2,2-Dimethyl-1,2-chromen*, $C_{11}H_{12}O$, Sdp.$_{11}$ 92 bis 93°; mittels Äthyljodid *2,2-Diäthyl-1,2-chromen*, $C_{13}H_{16}O$, Sdp.$_{15}$ 126 bis 127°. Phenylmagnesiumbromid reagiert ähnlich auf Cumarin, nur kommt es nicht zur Chromenbildung, da die Rk. bei der Entstehung des *Diphenyl-o-cumaralkohols*, $HO.C_6H_4.CH:CH.COH(C_6H_5)_2$, Smp. 164 bis 166°, stehen bleibt. Dieser Cumaralkohol bildet ein sehr wl. Na-Salz, seine Carbinolgruppe hat eine ähnliche Natur wie die des Triphenylcarbinols und ist zur Bildung von Carboniumsalzen befähigt. Mit Benzylmagnesiumchlorid bleibt die Rk. noch eine Stufe früher stehen, indem *Benzyl-o-oxystyrylketon*, $HO.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_2.C_6H_5$, Sdp.$_{12}$ 217 bis 219°, entsteht, welches Vf. als *Chalmon* bezeichnen möchte. Mit Isopropylmagnesiumjodid und α-Naphtylmagnesiumbromid hat Vf. chemisch reine Prodd. nicht isolieren können. *Fro.*

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Versuche zur Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe [3]). — Vff. beschreiben eine Reihe von o-Oxy-

---

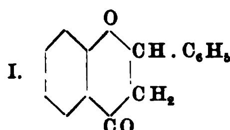
[1]) Ber. 37, 2099—2101; vgl. bezüglich der früheren Arbeiten aus der Flavongruppe JB. f. 1903, S. 1693f. — [2]) Ber. 37, 489—502. — [3]) Daselbst, S. 792—794.

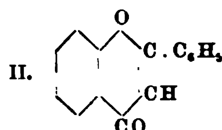
chalkonen, welche dazu dienen sollen, in Flavanone und über diese in natürlich vorkommende Pflanzenfarbstoffe übergeführt zu werden. Galangin und auch Chrysin hoffen Vff. aus dem früher beschriebenen *2'-Oxy-4',6'-dimethoxychalkon* (I) zu erhalten.



Cämpferol und auch Apigenin sollen aus *2'-Oxy-4',6',4-trimethoxychalkon* (II), $C_{18}H_{18}O_5$, Smp. 113°, bereitet werden. Dieses Chalkon II ist von H. Önicke aus Phloracetophenondimethyläther und Anisaldehyd gewonnen worden und liefert eine Acetylverb., $C_{20}H_{20}O_6$, Smp. 120°. Luteolin soll aus *2-Oxy-4',6',3,4-tetramethoxychalkon* (III), $C_{19}H_{20}O_6$, gelbe Blättchen, Smp. 157°, dargestellt werden. Das Chalkon (III) wurde aus Veratrumaldehyd und Phloracetophenondimethyläther bereitet und liefert eine Acetylverb., $C_{21}H_{20}O_7$, Smp. 107°. Zur Synthese des Morins endlich wurden 2,4-Dimethoxybenzaldehyd und Phloracetophenondimethyläther zu *2'-Oxy-4',6',2,4-tetramethoxychalkon* (IV), $C_{19}H_{20}O_6$, Smp. 152°, gepaart, dessen Acetylverb., $C_{21}H_{20}O_7$, bei 118 bis 119° schmilzt. *Fro.*

St. v. Kostanecki und W. Szabrański. Synthese des Flavanons[1]). — Durch Behandlung des o-Methoxyacetophenons mit HCl bei 120° erhält man o-Oxyacetophenon, welches mit Benzaldehyd zu dem bereits bekannten 2-Oxychalkon, $HO.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5$, gepaart wird. Durch Erhitzen mit verd. HCl wird das Oxychalkon in das *Flavanon* (I), $C_{15}H_{12}O_2$, Smp. 75 bis 76°, übergeführt.





Durch Bromierung und Behandlung des Bromids mit KOH kann das Flavanon in das bereits bekannte *Flavon* (II) übergeführt werden, ein Beweis dafür, daß der oben beschriebenen Verb. wirklich die Formel I zukommt. *Fro.*

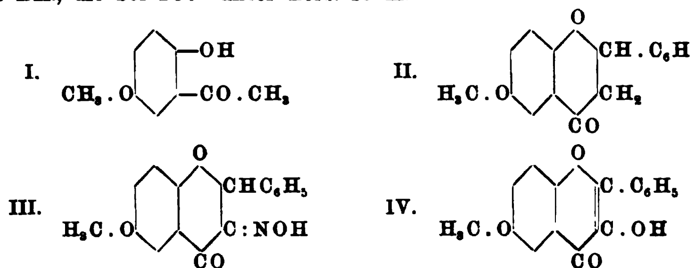
St. v. Kostanecki und W. Szabranski. Synthese des Flavonols[2]). — Bei der Behandlung mit Amylnitrit und HCl wird das Flavanon in *Isonitrosoflavanon*, $C_{15}H_{11}O_3N$, Smp. 158 bis 159°, übergeführt. Letzteres wird durch sd. verd. H_2SO_4 in Eisessig in Hydroxylamin und *Flavonol*, $C_{15}H_{10}O_3$, Smp. 169 bis 170°, dessen Acetylverb., $C_{17}H_{12}O_4$, bei 110 bis 111° schm., gespalten. *Fro.*

---

[1]) Ber. 37, 2634—2635. — [2]) Daselbst, S. 2819—2820.

A. Katschalowsky und St. v. Kostanecki. Über Flavindogenide[1]). — Werden je 1 Mol. eines Flavanons und Aldehyds in alkoh. Lsg. heiß mit HCl gesättigt, so vereinigen sie sich unter Abspaltung von W. zu *Flavindogeniden*, O, CH . C_6H_5, C : CH . C_6H_5, CO, schön kristallisierten Farbstoffen, die den Indogeniden, Oxindogeniden, Desoxycarbindogeniden und Carbindogeniden analog konstituiert sind. So werden dargestellt aus 2-Äthoxyflavanon *Benzal-2-äthoxyflavanon*, $C_{24}H_{20}O_3$, gelbes Kristallpulver, Smp. 106°; *Anisal-2-äthoxyflavanon*, $C_{25}H_{22}O_4$, gelb, Smp. 157°; *Veratral-2-äthoxyflavanon*, $C_{26}H_{24}O_5$, Smp. 145 bis 146°; ferner aus 2, 2'-Dimethoxyflavanon *Piperonal-2, 2'-dimethoxyflavanon*, $C_{25}H_{28}O_6$, Smp. 207 bis 209°; endlich aus 3, 4-Dimethoxyflavanon *Anisal-3, 4-dimethoxyflavanon*, $C_{25}H_{22}O_5$, Smp. 186°; *Veratral-3, 4-dimethoxyflavanon*, $C_{26}H_{24}O_6$, Smp. 196°; *Piperonal-3, 4-dimethoxyflavanon*, $C_{25}H_{20}O_6$, Smp. 185°. *Fro.*

St. v. Kostanecki und V. Lampe. Synthese des 2-Oxyflavonols[2]). — Chinacetophenon wird mit Dimethylsulfat und NaOH in Dimethyl- und Monomethylchinacetophenon, $C_9H_{10}O_3$, verwandelt. Letzteres (I) wird von ersterem durch NaOH getrennt und schm. bei 52°. Mit Benzaldehyd paart sich das Monomethylchinacetophenon durch NaOH zu *2-Methoxyflavanon* (II), $C_{16}H_{24}O_3$, weiße Nadeln aus A., Smp. 141 bis 142°. Amylnitrit und HCl in A. verwandeln das Methoxyflavanon in *Isonitroso-2-methoxyflavanon* (III), $C_{16}H_{13}NO_4$, gelbe Nadeln aus Bzl., die bei 160° unter Zers. schm.

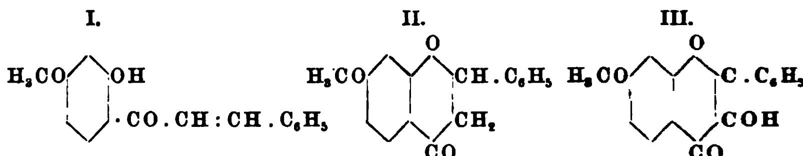


Durch verd. H_2SO_4 in Eisessig wird aus der Isonitrosoverb. Hydroxylamin abgespalten, und man erhält *2-Methoxyflavonol* (IV), $C_{16}H_{12}O_4$, Smp. 204 bis 205°, welches mit NaOH ein wl., gelbes Salz liefert, mit Methyljodid und KOH methyliert werden kann und gebeizte Baumwolle wie Cämpferid und Cämpferol anfärbt. Bei der Spaltung mit Ätzkali liefert das Methoxyflavonol Hydrochinon und Benzoësäure, ein Beweis dafür, daß das Hydroxyl im Pyronkern sitzt. *Acetyl-2-methoxyflavonol*, $C_{18}H_{14}O_5$, schm. bei 164 bis 166°. Analog werden dargestellt *2-Äthoxyflavonol*, $C_{17}H_{14}O_4$, Smp. 177 bis 178°, und *Acetyl-2-äthoxyflavonol*, $C_{19}H_{16}O_5$, Smp. 133 bis 134°. Starke HJ führt das Methoxyflavonol (IV) in *2-Oxyflavonol*, $C_{15}H_{10}O_4$, Nadeln aus A., Smp. 233 bis 234°,

[1]) Ber. 37, 3169—3172. — [2]) Daselbst, S. 773—779.

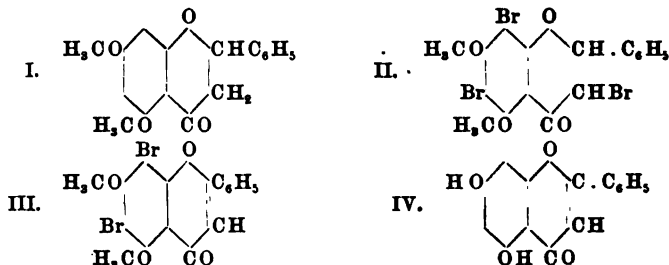
über, dessen Diacetylverb., das *Acetyl-2-acetoxyflavonol*, $C_{19}H_{14}O_6$, bei 195 bis 196° schm. Durch KOH und Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. wird Methoxyflavonol in *2-Methoxyflavonolmethyläther*, $C_{17}H_{14}O_4$, weiße Nadeln aus A., Smp. 128 bis 129°, verwandelt. *Fro.*

St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani. Synthese des 3-Oxyflavonols[1]). — Das von Emilewicz und Kostanecki aus Päonol und Benzaldehyd dargestellte *2'-Oxy-4'-methoxychalkon* (I) wird durch Erhitzen mit H_2SO_4 und A. in *3-Methoxyflavanon* (II), $C_{16}H_{14}O_3$, Smp. 91°, umgewandelt.



Mit Amylnitrit und HCl wird das Flavanon in *Isonitroso-3-methoxyflavanon*, $C_{16}H_{13}NO_4$, Blättchen, Smp. 188°, übergeführt, welches durch Kochen mit 10%iger H_2SO_4 in Eisessiglsg. in *3-Methoxyflavonol* (III), $C_{16}H_{12}O_4$, farblose Nadeln aus A., Smp. 180°, verwandelt wird. Dies Methoxyflavonol liefert eine Acetylverb., $C_{18}H_{14}O_5$, Smp. 140°, und wird durch HJ in Jodmethyl und *3-Oxyflavonol*, $C_{15}H_{10}O_4$, prismatische Nadeln, Smp. 257 bis 259°, gespalten. Bei der Acetylierung liefert das Oxyflavonol *Acetyl-3-acetoxyflavonol*, $C_{19}H_{14}O_6$, Smp. 157°. *Fro.*

St. v. Kostanecki und V. Lampe. Eine zweite Synthese des Chrysins[2]). — Das 1,3-Dimethoxyflavanon (I) wird durch Br in Chlf.-Lsg. in *2,4,α-Tribrom-1,3-dimethoxyflavanon* (II), $C_{17}H_{13}Br_3O_4$, Smp. 174 bis 175°, dieses durch alkoh. KOH in *2,4-Dibrom-1,3-dimethoxyflavon* (III), $C_{17}H_{12}Br_2O_4$, Smp. 253°, verwandelt.



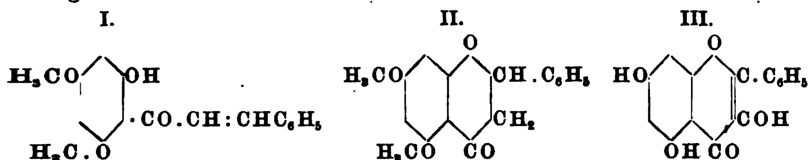
Durch Erwärmen mit konz. HJ werden aus dem Dibromid nicht nur das Brom, sondern auch die Methoxyle abgespalten, und es resultiert *1,3-Dioxyflavon* (IV), $C_{15}H_{10}O_4$, welches mit *Chrysin* identisch ist. *Fro.*

St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor. Synthese des Galangins[3]). — Das Galangin ist von Herstein und Kostanecki als *1,3-Dioxyflavonol* (III) angesprochen worden. Durch die vorliegende Arbeit wird diese Ansicht synthetisch bewiesen. *2'-Oxy-4',6'-dimethoxychalkon* (I) wird durch Kochen mit verd. HCl in *1,3-Dimethoxy-*

---

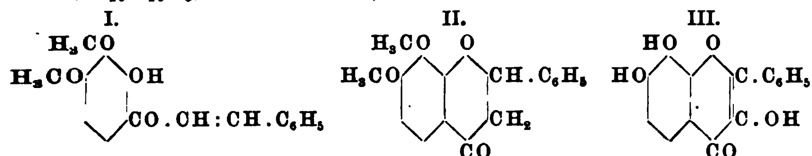
[1]) Ber. 37, 1180—1182. — [2]) Daselbst, S. 3167—3168. — [3]) Daselbst. S. 2803—2806.

flavanon (II), $C_{17}H_{16}O_4$, prismatische Nadeln aus A., Smp. 146 bis 147°, verwandelt, dieses mit Amylnitrit und HCl in *Isonitroso-1,3-dimethoxyflavanon*, $C_{17}H_{15}NO_5$, blaßgelbe Nadeln aus Bzl., Smp. 175 bis 177°, übergeführt.



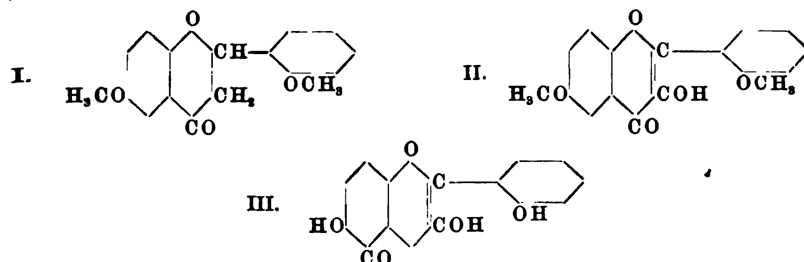
Verd. H_2SO_4 spaltet die Isonitrosoverb. in Hydroxylamin und *1,3-Dimethoxyflavonol*, $C_{17}H_{14}O_5$, Smp. 177 bis 178°, dessen Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_6$, bei 192 bis 193° schm. Durch Kochen mit konz. HJ werden die Methoxyle aus dem Dimethoxyflavonon abgespalten, und man erhält *1,3-Dioxyflavonol* (III), $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$, Smp. 217 bis 218°, welches durchaus mit *Galangin* identisch ist. Die Acetylverbb. beider Galangine, $C_{21}H_{16}O_8$, schm. übereinstimmend bei 140 bis 142°. *Fro.*

F. Dobrzyński und St. v. Kostanecki. Über ein Isomeres des Galangins [1]). — Das 2′-Oxy-3′,4′-dimethoxychalkon (I) aus Gallacetophenondimethyläther und Benzaldehyd wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in A. in 3,4-Dimethoxyflavanon (II) verwandelt. Mit Amylnitrit und HCl liefert dies Flavanon *Isonitroso-3,4-dimethoxyflavanon*, $C_{17}H_{15}NO_5$, Smp. 160°, welches bei der Spaltung mit H_2SO_4 Hydroxylamin und *3,4-Dimethoxyflavonol*, $C_{17}H_{14}O_5$, Smp. 203°, dessen Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_6$, bei 185° schm., liefert.



Mit HJ wird das Dimethoxyflavonol entmethyliert und so in *3,4-Dioxyflavonol* (III), $C_{15}H_{10}O_5$, Smp. 249°, dessen Acetylverb., das *Acetyl-3,4-diacetoxyflavonol*, $C_{21}H_{16}O_8$, bei 210° schm., übergeführt. *Fro.*

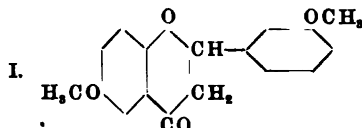
A. Katschalowsky und St. v. Kostanecki. Synthese des 2,2′-Dioxyflavonols [2]). — Chinacetophenonmonomethyläther und Salicylaldehydmethyläther lassen sich durch starke NaOH zu *2,2′-Dimethoxyflavanon* (I), $C_{17}H_{16}O_4$, Smp. 120°, paaren.

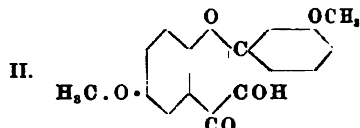


[1]) Ber. 37, 2806—2809. — [2]) Daselbst, S. 2346—2351.

Dies Flavanon gibt mit Amylnitrit und HCl *Isonitroso-2,2'-dimethoxyflavanon*, $C_{17}H_{15}NO_5$, welches durch verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und *2,2'-Dimethoxyflavonol* (II), $C_{17}H_{14}O_5$, Smp. 187 bis 188°, dessen Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_6$, bei 121 bis 122° schm., gespalten wird. Durch Kochen mit konz. HJ wird das Dimethoxyflavonol in *2,2'-Dimethoxyflavonol* (III), $C_{15}H_{10}O_5$, Smp. 242 bis 243°, übergeführt. Vff. prüfen das Färbevermögen des 2,2'-Dioxyflavonols und führen seine Eigenschaften nicht nur auf die tinctogene Gruppe CO.COH, sondern auch auf die Nachbarstellung der 2 Hydroxylgruppen zurück, welche sie anchi-Stellung nennen und mit der peri-Stellung im Naphtalin vergleichen. *Fro.*

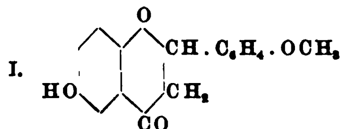
St. v. Kostanecki und A. Ottmann. Synthese des 2,3'-Dioxyflavonols [1]). — Das 2,3'-Dioxyflavonol wurde dargestellt, um seine tinctoriellen Eigenschaften mit denen des 2,2'- und des 2,4'-Dioxyflavonols zu vergleichen. Durch Paarung von m-Methoxybenzaldehyd mit Chinacetophenomonomethyläther entsteht *2,3'-Dimethoxyflavanon* (I), $C_{17}H_{16}O_4$, Smp. 104°, welches durch Amylnitrit und HCl in *Isonitroso-2,3'-dimethoxyflavanon*, $C_{17}H_{15}NO_5$, gelbe Nadeln aus verd. A., Smp. 153 bis 154°, übergeführt wird.

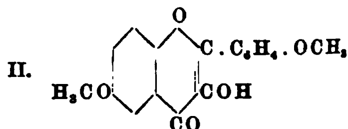
I. 

II. 

Die Spaltung der Isonitrosoverb. mit verd. H_2SO_4 führt zu *2,3'-Dimethoxyflavonol* (II), $C_{17}H_{14}O_5$, Smp. 144°, dessen Acetylverb., das *Acetyl-2,3'-dimethoxyflavonol*, $C_{19}H_{16}O_6$, bei 134° schm. Durch HJ wird das Dimethoxyflavonol (II) gespalten in Jodmethyl und *2,3'-Dioxyflavonol*, $C_{15}H_{10}O_3$, Smp. gegen 300°, dessen Acetylverb., das *Acetyl-2,3'-diacetoxyflavonol*, $C_{21}H_{18}O_8$, bei 126 bis 127° schm. *Fro.*

St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani. Synthese des 2,4'-Dioxyflavonols [2]). — Aus Chinacetophenonmonomethyläther und Anisaldehyd entsteht durch 50%ige NaOH *2,4'-Dimethoxyflavanon* (I), $C_{17}H_{16}O_4$, Nadeln, Smp. 160°, welches durch Amylnitrit und HCl in *Isonitroso-2,4'-dimethoxyflavanon*, $C_{17}H_{15}NO_5$, gelbe Nadeln aus Bzl., Smp. 157 bis 158°, und über dieses durch Kochen mit 10%iger H_2SO_4 in *2,4'-Dimethoxyflavonol* (II), $C_{17}H_{14}O_5$, Smp. 184 bis 185°, übergeführt wird.

I. 

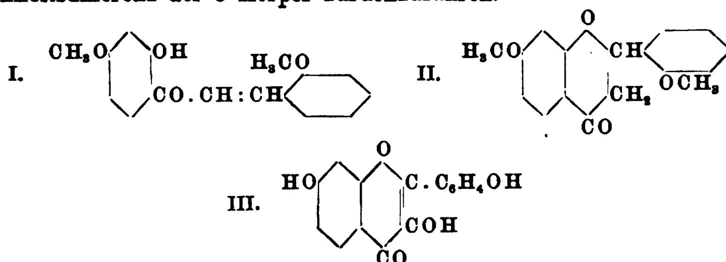
II. 

Die letztere Verb. II liefert eine Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_6$, Smp. 131 bis 132°, und durch Kochen mit starker HJ *2,4'-Dioxyflavonol*, $C_{15}H_{10}O_5$, Smp. 340°, dessen Acetylierungsprod., das *Acetyl-2,4'-diacetoxyflavonol*, $C_{21}H_{16}O_8$, bei 169° schm. *Fro.*

---

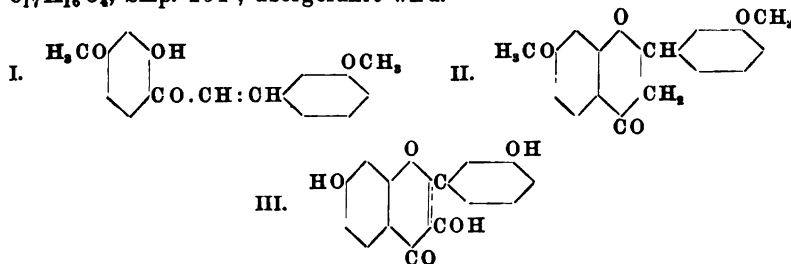
[1]) Ber. 37, 957—960. — [2]) Daselbst, S. 781—784.

St. v. Kostanecki und A. v. Szlagier. Über das 3,2'-Dioxyflavonol[1]). — Bei dem Vergleich der 3,2'-, 3,3'- und 3,4'-Dioxyflavonole zeigt sich, daß keines der drei Dioxyflavonole gebeizte Baumwolle stärker anfärbt als das andere, auch das mit anchi-ständiger Hydroxylgruppe nicht. Als daraufhin das Färbevermögen der 2,2'-, 2,3'- und 2,4'-Dioxyflavonole miteinander wiederholt verglichen wurde, ergab sich, daß auch in diesen Fällen die anchi-ständige Hydroxylgruppe keinen verstärkenden Einfluß auf das Färbevermögen ausübt. Der früher beobachtete scheinbare Einfluß dieser Gruppe ist auf eine Löslichkeitsdifferenz der 3 Körper zurückzuführen.



Aus Päonol und Salicylaldehydmethyläther erhält man durch konz. NaOH *2'-Oxy-4',2-dimethoxychalkon* (I), $C_{17}H_{16}O_4$, gelbe Nadeln aus A., Smp. 94°, welches durch Kochen mit verd. alkoh. HCl in *3,2'-Dimethoxyflavanon* (II), $C_{17}H_{16}O_4$, farblose Nadeln, Smp. 102°, übergeht. Mit Amylnitrit und HCl erhält man aus dem Flavanon *α-Isonitroso-3,2'-dimethoxyflavanon*, $C_{17}H_{15}NO_5$, Smp. 195°, welches durch verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und *3,2'-Dimethoxyflavonol*, $C_{17}H_{14}O_5$, Smp. 203°, dessen Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_6$, bei 138 bis 139° schm., gespalten wird. Durch konz. HJ wird das Dimethoxyflavonol zu *3,2'-Dioxyflavonol* (III), $C_{15}H_{10}O_5$, Smp. 271°, gespalten. *Fro.*

St. v. Kostanecki und A. Widmer. Über das 3,3'-Dioxyflavonol[2]). — Aus m-Methoxybenzaldehyd und Päonol erhält man das *2'-Oxy-4',3-dimethoxychalkon* (I), $C_{17}H_{16}O_4$, gelbe Prismen aus A., Smp. 80 bis 81°, dessen Acetylverb., $C_{19}H_{18}O_5$, bei 70 bis 71° schm., und das durch Kochen mit verd. alkoh. H_2SO_4 in *3,3'-Dimethoxyflavanon* (II), $C_{17}H_{16}O_4$, Smp. 104°, übergeführt wird.

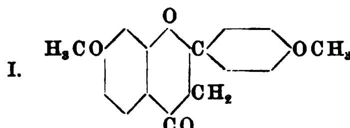


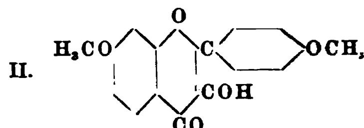
Amylnitrit und HCl verwandeln die Verb. II in *α-Isonitroso-3,3'-dimethoxyflavanon*, $C_{17}H_{15}NO_5$, Smp. 160°, welches durch verd. H_2SO_4 in

[1]) Ber. 37, 4155—4158. — [2]) Daselbst, S. 4159—4161.

Hydroxylamin und *3,3'-Dimethoxyflavonol*, $C_{17}H_{14}O_5$, Smp. 170°, dessen Acetylverb., $C_{19}H_{16}O_6$, bei 165° schm., gespalten wird. Durch HJ wird das Dimethoxyflavonol zu *3,3'-Dioxyflavonol* (III), $C_{15}H_{10}O_5$, Smp. 298 bis 300°, gespalten. *Fro.*

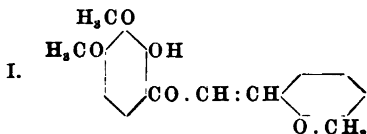
K. Juppen und St. v. Kostanecki. Über das 3,4'-Dioxyflavonol[1]). — Das von Kostanecki und Osius beschriebene 2'-Oxy-4',4-dimethoxychalkon wird durch Kochen mit verd. HCl in das *3,4'-Dimethoxyflavanon* (I), $C_{14}H_{16}O_4$, Smp. 94 bis 95°, verwandelt, dieses in *α-Isonitroso-3,4'-dimethoxyflavanon*, $C_{17}H_{15}NO_5$, Smp. 170°, übergeführt und letzteres in Hydroxylamin und *3,4'-Dimethoxyflavonol* (II), $C_{17}H_{14}O_5$, Smp. 196 bis 197°, gespalten.

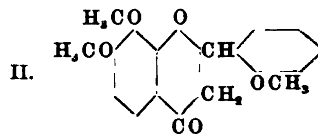
I. 

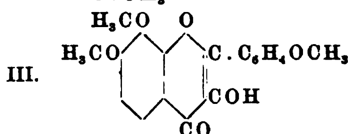
II. 

Die Acetylverb. dieser Verb. II, $C_{19}H_{16}O_6$, schm. bei 193 bis 194°. Durch HJ wird die Verb. II zu *3,4'-Dioxyflavonol*, $C_{15}H_{10}O_5$, Smp. 310°, gespalten, dessen Acetylverb., das *Acetyl-3,4'-diacetoxyflavonol*, $C_{21}H_{16}O_8$, bei 153° schm. *Fro.*

S. S. Cohen und St. v. Kostanecki. Über das 3,4,2'-Trioxyflavonol[2]). — Paart man Gallacetophenondimethyläther mit Salicylaldehydmethyläther durch konz. NaOH in der Kälte, so entsteht *2'-Oxy-3',4',2-trimethoxychalkon* (I), $C_{18}H_{18}O_5$, hellgelbe Nadeln aus A., Smp. 105°, dessen Acetylverb., $C_{20}H_{20}O_6$, bei 88° schm. — Paart man dieselben Komponenten aber in der Siedehitze, so entsteht neben dem Chalkon I das *3,4,2'-Trimethoxyflavanon* (II), $C_{18}H_{18}O_5$, farblose Prismen aus A., Smp. 112°.

I. 

II. 

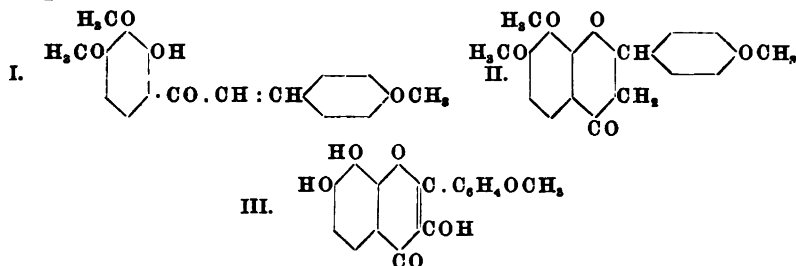
III. 

Das Chalkon I läßt sich übrigens in das Flavanon II durch Kochen mit verd. HCl überführen. Mit Amylnitrit und HCl kann man das Flavanon (II) in *Isonitroso-3,4,2'-trimethoxyflavanon*, $C_{18}H_{17}NO_3$, Smp. 170°. umwandeln und letzteres durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und *3,4,2'-Trimethoxyflavonol* (III), $C_{18}H_{16}O_6$, Smp. 212 bis 214°, spalten. Das Acetyltrimethoxyflavonol, $C_{20}H_{18}O_7$, schm. bei 138 bis 139°. Durch kalte HJ wird endlich das Trimethoxyflavonol (III) in *3,4,2'-Trioxyflavonol*, $C_{15}H_{10}O_6$, Smp. 298°, übergeführt, welches sich der Erwartung gemäß als kräftiger Beizenfarbstoff erweist. *Fro.*

---

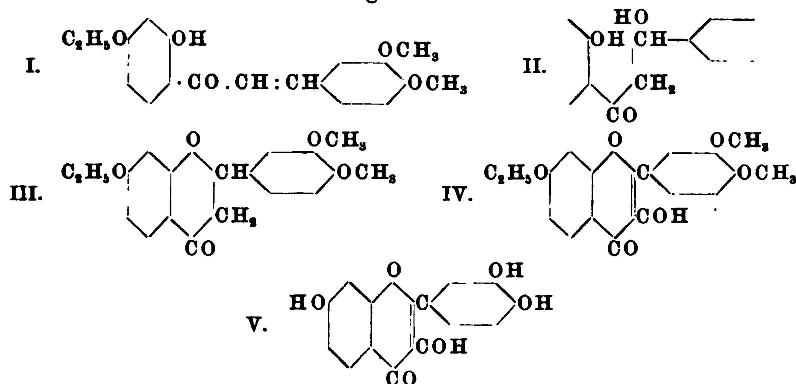
[1]) Ber. 37, 4161—4163. — [2]) Daselbst, S. 2627—2631.

St. v. Kostanecki und O. Schleifenbaum. Über das 3, 4, 3'-Trioxyflavonol[1]). — Aus Gallacetophenon und m-Methoxybenzaldehyd entsteht *2-Oxy-3', 4', 3-trimethoxychalkon* (I), $C_{18}H_{18}O_5$, Smp. 127 bis 128°, dessen Acetylverb., $C_{20}H_{20}O_6$, bei 80 bis 81° schm., und das durch Kochen mit verd. HCl in *3, 4, 3'-Trimethoxyflavanon* (II), $C_{18}H_{18}O_5$, Smp. 79°, übergeführt wird.



Dies Trimethoxyflavanon wird in der üblichen Weise in *Isonitroso-3, 4, 3'-trimethoxyflavanon*, $C_{18}H_{17}NO_6$, Smp. 168°, *3, 4, 3'-Trimethoxyflavonol*, $C_{18}H_{16}O_6$, Smp. 188 bis 189°, dessen Acetylverb. bei 165° schm., und endlich in *3, 4, 3'-Trioxyflavonol* (III), $C_{15}H_{10}O_6$, Smp. 260°, dessen Acetylverb., $C_{23}H_{18}O_{10}$, bei 166 bis 167° schm., verwandelt. *Fro.*

St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor. Synthese des Fisetins[2]). — Bei der Einw. von aromatischen Aldehyden auf Phloracetophenondimethyläther und auf Resacetophenonmonoäthyläther entstehen nicht Flavanone, sondern die mit denselben isomeren o-Oxychalkone. Ein solches o-Oxychalkon ist z. B. das von Kostanecki und und Rózycki dargestellte *2'-Oxy-4'-äthoxy-3, 4-dimethoxychalkon* (I). Vff. haben nun gefunden, daß solche Chalkone durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in weiße Zwischenprodd., wahrscheinlich der Formel II, übergehen, welch letztere von dem Chalkon getrennt und durch Kochen mit absolutem A. in Flavanone übergeführt werden können.



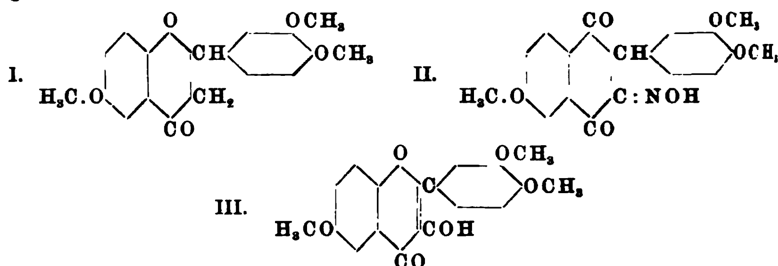
So entsteht z. B. aus dem oben erwähnten Chalkon I das *3-Äthoxy-3', 4'-dimethoxyflavanon* (III), $C_{19}H_{20}O_5$, Smp. 110°, welches durch Amyl-

---

[1]) Ber. 37, 2631—2633. — [2]) Daselbst, S. 784—791.

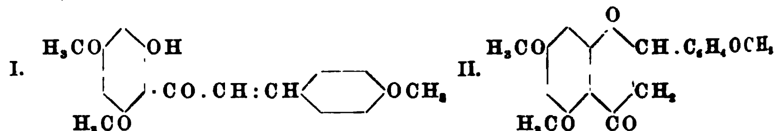
nitrit und HCl in das *Isonitroso-3-äthoxy-3', 4'-dimethoxyflavanon*, $C_{19}H_{19}NO_6$, Smp. 175 bis 176°, und über dieses durch verd. H_2SO_4 in *3-Äthoxy-3', 4'-dimethoxyflavonol* (IV), $C_{19}H_{18}O_6$, hellgelbe Nadeln, Smp. 193 bis 194°, übergeführt werden kann. — Das Acetyl-3-äthoxy-3', 4'-dimethoxyflavonol, $C_{21}H_{20}O_7$, schm. bei 162 bis 163°. Durch HJ läßt sich das Äthoxydimethoxyflavonol (IV) spalten und liefert dabei *3, 3', 4'-Trioxyflavonol* (V), $C_{15}H_{10}O_6$, welches durchaus identisch mit dem *Fisetin* ist. Das Fisetin schm. übrigens bei 330° und nicht, wie Schmid angibt, bei 360°, kristallisiert aus verd. A. mit $1H_2O$ und liefert beim Acetylieren *Acetyl-3, 3', 4'-triacetoxyflavonol (Tetraacetylfisetin)*, Smp. 200 bis 201°, identisch mit der von Schmid und Herzig aus Fisetin dargestellten Acetylverb. *Fro.*

St. v. Kostanecki und S. Kugler. Synthese eines Isomeren des Fisetins[1]). — Durch Kondensation von Chinacetophenonmonomethyläther mit Veratrumaldehyd mittels 50%iger NaOH entsteht *2, 3', 4'-Trimethoxyflavanon* (I), $C_{18}H_{18}O_5$, Smp. 175 bis 176° aus A., welches durch Amylnitrit und HCl in sd. A. in *Isonitroso-2, 3', 4'-trimethoxyflavanon* (II), $C_{18}H_{17}NO_6$, gelbe Nadeln aus Bzl., Smp. 168°, übergeführt wird.



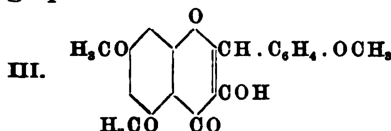
Durch Kochen mit 10%iger H_2SO_4 in Eisessiglsg. verliert die Isonitrosoverb. Hydroxylamin und verwandelt sich in *2, 3', 4'-Trimethoxyflavonol* (III), $C_{18}H_{16}O_6$, Smp. 189 bis 190°, dessen Acetylverb., $C_{20}H_{18}O_7$, bei 140 bis 141° schm. Durch HJ werden die 3 Methoxyle abgespalten und so *2, 3', 4'-Trioxyflavonol*, $C_{15}H_{16}O_6$, Smp. 335°, erzeugt. Dieses Isomere des Fisetins ist dem letzteren sehr ähnlich und liefert mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat *Acetyl-2, 3', 4'-triacetoxyflavonol*, $C_{23}H_{18}O_{10}$, Smp. 197 bis 198°. *Fro.*

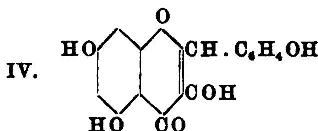
St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor. Synthese des Cämpferols[2]). — Das von Kostanecki und Tambor beschriebene *2'-Oxy-4', 6', 4-trimethoxychalkon* (I), wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in *1, 3, 4'-Trimethoxyflavanon* (II), $C_{18}H_{18}O_5$, weiße Säulen aus A., Smp. 125°, verwandelt.



[1]) Ber. 37, 779—781. — [2]) Daselbst, S. 2096—2099.

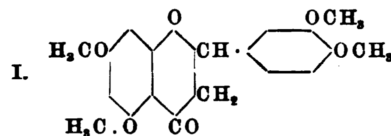
Amylnitrit und HCl führen das Flavanon in *Isonitroso-1, 3, 4'-trimethoxyflavanon*, $C_{18}H_{17}NO_6$, Smp. 189 bis 190°, über, welches mit verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und *1, 3, 4'-Trimethoxyflavonol* (III), $C_{18}H_{16}O_6$ + H_2O, Smp. 151 bis 152°, gespalten wird, dessen Acetylverb., $C_{20}H_{18}O_7$, bei 190 bis 191° schm. Mit konz. HJ wird das Trimethoxyflavonol in Jodmethyl und *1, 3, 4'-Trimethoxyflavonol* (IV), $C_{15}H_{10}O_6$, Smp. 275°, gespalten.

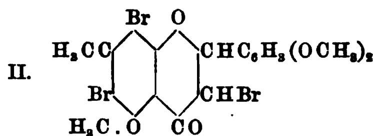


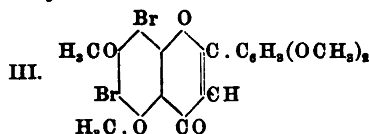


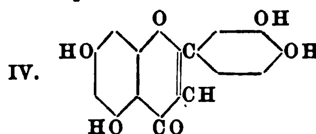
Das Trimethoxyflavonol IV ist identisch mit dem *Cämpferol*, Smp. 271°, die Acetylverb. beider, das *Acetyl-1, 3, 4'-triacetoxyflavonol (Tetraacetylcämpferol)*, $C_{23}H_{18}O_{10}$, schm. bei 281°. Hiermit sind die dem Cämpferol und einem Methyläther, dem Cämpferid, von Kostanecki, Tambor und Herstein zuerteilten Formeln synthetisch erwiesen. *Fro.*

S. Fainberg und St. v. Kostanecki. Eine zweite Synthese des Luteolins [1]). — 1, 3, 3', 4'-Tetramethoxyflavanon (I) wird in Chlf. durch Brom in *2, 4, α-Tribrom-1, 3, 3', 4'-tetramethoxyflavanon* (II), $C_{19}H_{17}O_6Br_3$, weiße Nadeln, Smp. 200°, übergeführt, welches durch alkoh. KOH in *2, 4-Dibrom-1, 3, 3', 4'-tetramethoxyflavon* (III), $C_{19}H_{16}O_6Br_2$, weiße Nadeln aus Eisessig-A., Smp. 261 bis 262°, verwandelt wird.







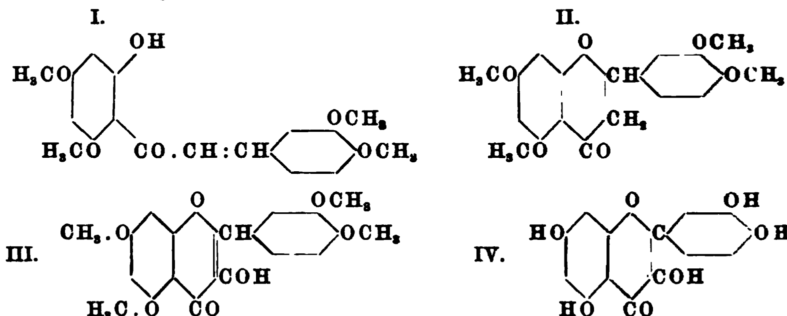


Kochende HJ spaltet aus der letzteren Verb. nicht nur die Methoxyle ab, sondern ersetzt auch das Br durch H, so daß man direkt *Luteolin (1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavon)* (IV), $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$, Smp. 228 bis 229,5°, dessen Tetraacetat bei 222 bis 224° schm., erhält. *Fro.*

St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor. Synthese des Quercetins [2]). — Das von Kostanecki und Tambor beschriebene *2'-Oxy-4', 6', 3, 4-tetramethoxychalkon* (I) wird durch Erhitzen mit verd. HCl in *1, 3, 3', 4'-Tetramethoxyflavanon* (II), $C_{19}H_{20}O_6$, farblose Nadeln aus A. und aus CS_2, Smp. 159 bis 160°, übergeführt. Das Flavanon wird durch Amylnitrit und HCl in *Isonitroso-1, 3, 3', 4'-tetramethoxyflavanon*, $C_{19}H_{19}NO_7$, Smp. 183°, verwandelt und dieses mit 10%iger H_2SO_4 in Hydroxylamin und *1, 3, 3', 4'-Tetramethoxyflavonol* (III), $C_{19}H_{18}O_7$, Smp. 197 bis 198°, zerlegt. Starkes Kochen mit konz. HJ spaltet aus dem Tetramethoxyflavanon Jodmethyl ab und liefert

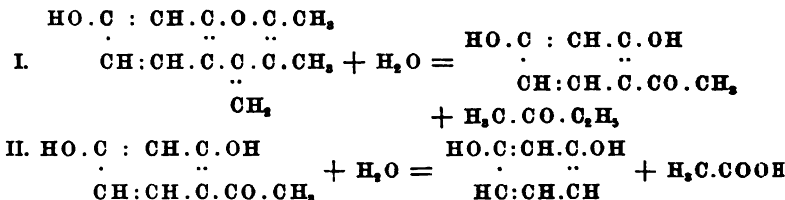
[1]) Ber. 37, 2625—2627. — [2]) Daselbst, S. 1402—1405.

1,3,3',4'-Tetraoxyflavonol (IV), $C_{15}H_{10}O_7$, welches identisch mit dem *Quercetin* ist. Hiermit ist die von Kostanecki aufgestellte Quercetinformel bestätigt.



Natürliches wie künstliches Quercetin schm. bei 313 bis 314° unter Zers., die Acetylverb. beider, *Acetyl-1,3,3',4'-tetracetoxyflavonol (Pentacetylquercetin)*, $C_{25}H_{20}O_{12}$, schm. bei 193 bis 194°. *Fro.*

Carl Bülow und Ivo Deiglmayr. Beitrag zur Kenntnis 3-alkylsubstituierter Benzopyranole [1]). — Das Chlorhydrat des aus 1,3-Dioxybenzol und Methylacetylaceton entstehenden Kondensationsprod. wird durch NaOH zerlegt und so freies *2,3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]* (I), $C_{12}H_{12}O_2$, ziegelrotes Pulver aus verd. A., gewonnen, dessen grünes, amorphes Acetylprod., $C_{14}H_{14}O_3$, analysiert wird. Bei der Schmelze mit Alkali liefert das Dimethylanhydromethyloxybenzopyranol *Methyläthylketon*, Sdp. 81°, dessen p-Nitrophenylhydrazon $C_{10}H_{13}O_2N_3$, bei 119,5 bis 120° (120 bis 120,5°) schm., *Resacetophenon* (II), Smp. 142 bis 143°, *Resorcin*, identifiziert als *Dinitroresorcin*, dessen Verpuffungspunkt bei 163 bis 166° und nicht, wie Alb. Fritz angibt, bei 115° liegt, und *Essigsäure:*

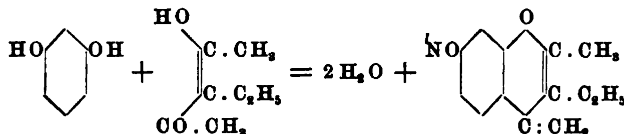


Analog wird aus Orcin und Methylacetylaceton durch HCl-Gas in Eisessig *salzsaures 2,3,5-Trimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]*, $C_{13}H_{17}O_3Cl$, citronengelbe Nadeln, welche sich bei 196 bis 197° zers., und aus diesem das Pikrat, $C_{19}H_{17}O_9N_3$, das sich bei 180 bis 185° zers., bereitet. Wird Oxyhydrochinontriacetat durch HCl-Gas in Eisessig verseift und Methylacetylaceton zugegeben, so erhält man *salzsaures 2,3-Dimethyl-4-anhydromethyl-6,7-dioxy-[1,4-benzopyranol]*, $C_{12}H_{12}O_3 + 2^1/_2 H_2O$, Zersetzungsp. 255 bis 265°, und aus diesem das Pikrat, $C_{18}H_{15}O_{10}N_3$, in gelben Nadeln — Pyrogallol und Methylacetyl-

[1]) Ber. 37, 1791—1800; bezüglich der früheren Arbeiten vgl. JB. f. 1903, S. 1694 ff.

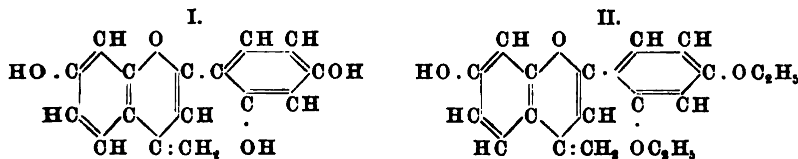
aceton liefern analog das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}O_3 . HCl + H_2O$, orangerote Nadeln, Zersetzungsp. gegen 240°, und das Pikrat, $C_{18}H_{15}O_{10}N_3$, das sich bei 195 bis 200° zers. Aus dem Chlorhydrat wird durch Na-Acetat die freie Farbbase, das *2, 3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7; 8-dioxy-[1, 4-benzopyranol]*, $C_{12}H_{12}O_3$, dunkelcarminrotes Pulver, gefällt, dessen Diacetylverb., $C_{16}H_{16}O_5$, bei 135° sintert und bei 148° schm. Bei Verwendung von Phloroglucin erhält man analog das Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}O_4Cl$, bräunlichgelbe Nädelchen, das Pikrat, $C_{18}H_{15}O_{10}N_3$, die freie Base, das *2, 3-Dimethyl-4-anhydromethyl-5, 7-dioxy-[1, 4-benzopyranol]*, $C_{12}H_{12}O_3 + H_2O$, gelblicher Niederschlag, und dessen Diacetat, $C_{16}H_{16}O_5$. *Fro.*

Carl Bülow und Ivo Deiglmayr. Über das Äthylacetylaceton und seine Kondensationsprodukte mit mehrwertigen Phenolen [1]). — Aus Natriumacetylaceton und Jodäthyl entsteht bei 130 bis 140° *Äthylacetylaceton*, Sdp. 175 bis 177°, welches mit Resorcin in Eisessiglsg. durch HCl nach der Gleichung:

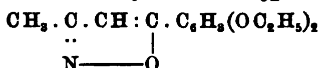


zu *HCl-2-Methyl-3-äthyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranol]*, $C_{13}H_{14}O_2 . HCl + H_2O$, kondensiert wird. Das dem Chlorhydrat entsprechende Pikrat, $C_{19}H_{17}O_8N_3$, bildet gelbe Nadeln. Bei der Schmelze mit KOH zerfällt das Benzopyranol in *Resacetophenon* und *Methylpropylketon*, isoliert als p-Nitrophenylhydrazon, $C_{11}H_{15}O_2N_3$. *Fro.*

Carl Bülow und Const. Sautermeister. Die Synthese des Nencki-Sieberschen Resaceteïns [2]). — Bülow hat gezeigt, daß dem *Resaceteïn* die Formel I eines *2-(2′, 4′-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranols]* zukommt. In der vorliegenden Arbeit wird diese Formel endgültig durch Synthese bewiesen, indem 2, 4-Diäthoxybenzoylaceton mit Resorcin zum Prod. II kondensiert und diese Verb. durch Entalkylierung in Resaceteïn übergeführt wird.

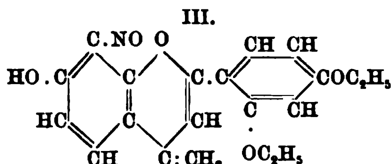


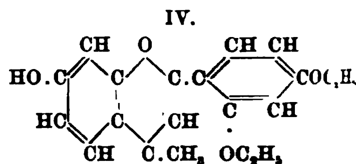
Durch Kondensation von 2, 4-Diäthoxyacetophenon mit Essigester in absolutem Ä. durch Na entsteht *2, 4-Diäthoxybenzoylaceton*, $(C_2H_5O)_2C_6H_3CO . CH_2 . CO . CH_3$, isoliert als Cu-Verb. $C_{28}H_{34}O_8Cu$, Smp. 171°, welches mit Diazoniumlsg. *[Anilinazo-] 2, 4-diäthoxybenzoylaceton*, $[C_6H_5N:N]CH(COCH_3)CO . C_6H_3(OC_2H_5)_2$, Smp. 82 bis 83°, mit Hydroxylaminchlorhydrat *3-Methyl-5-diäthoxyphenyl-[isoxazol]*,



[1]) Ber. 37, 4528—4531. — [2]) Daselbst, S. 354—368.

Smp. 126,5°, liefert. Durch HCl-Gas wird Diäthoxybenzoylaceton mit Resorcin in Eisessiglsg. zu dem *Hydrochlorid des 2(2,4-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols]*, $C_{20}H_{20}O_4 . HCl$, kondensiert, welches durch Na-Acetat in *Resaceteïndiäthyläther* oder *2(2,4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]* (II), Smp. 77 bis 81°, übergeführt wird. Das Pikrat dieser Verb. II zers. sich bei 235°, das Sulfat, $C_{20}H_{20}O_4 . H_2SO_4 + 2H_2O$, sintert bei 210°, das Chloroplatinat entspricht der Formel $[C_{20}H_{20}O_4]_2H_2PtCl_6$. Durch Nitrit und Essigsäure wird die Verb. II in *2(2',4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-8-nitroso-[1,4-benzopyranol]* (III), mikrokristallinisches, bronzeglänzendes Pulver, Smp. 170 bis 178°, übergeführt. Durch kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird die Verb. II in *2(2,4-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1,4-benzopyranol]*, $C_{22}H_{22}O_5$, granatrote, sechsseitige Täfelchen aus Pyridin, übergeführt, das bei 228 bis 242° in ein zähflüssiges Harz übergeht. Durch Eisessig und Zinkstaub wird die Verb. II red. zu *2(2',4'-Diäthoxyphenyl)-4-methyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]* (IV), $C_{20}H_{22}O_4$, welches bei 118° dunkler wird und zwischen 125 und 127° schm.



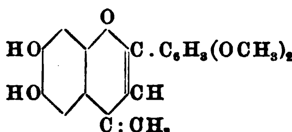


Reduziert man analog die oben erwähnte Acetoxyverb., so entsteht *2(2',4-Diäthoxyphenyl)-4-methyl-7-acetoxy-[1,4-benzopyran]*, $C_{22}H_{24}O_5$, amorph, Smp. 118°. Durch HCl im Rohr bei 150 bis 180° wird endlich die Verb. II in Äthylchlorid und *Resaceteïn, 2(2',4'-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]* (I), gespalten, dessen Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}O_4HCl + {}^1/_2 H_2O$, analysiert wird, dessen Pikrat und Triacetat zur Identifizierung dargestellt werden. Bei der Spaltung der Verb. II mit NaOH werden isoliert Resacetophenondiäthyläther, Smp. 70°, dessen p-Nitrophenylhydrazon bei 157°, dessen Phenylhydrazon bei 109° schm., Resacetophenon, Resorcin und Essigsäure, Spaltungsprodd., welche im Einklang mit Formel II stehen. *Fro.*

Carl Bülow und Const. Sautermeister. Über drei stellungsisomere Hydroxylhomologe des Resaceteïns[1]). — Phloroglucin und 2,4-Diäthoxybenzoylaceton vereinigen sich in Eisessiglsg. durch HCl-Gas zu dem *Hydrochlorid des 2(2',4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-5,7-dioxy-[1,4-benzopyranols]*, $C_{20}H_{20}O_5 . HCl$, orangerote Nadeln aus HCl; das entsprechende Pikrat, $C_{26}H_{23}O_{12}N_3$, beginnt bei 216° zu schm. und zers. sich bei 225°, das Chloroplatinat, $[C_{20}H_{20}O_5]_2H_2PtCl_6$, ist wl. in W. Durch Na-Acetat wird aus dem Chlorhydrat das freie *2[2',4'-Diäthoxyphenyl]-4-anhydromethyl-5,7-dioxy-[1,4-benzopyranol]*, $C_{20}H_{20}O_5$, dunkel rotbraune Nadeln aus A., Smp. 170 bis 186°, abgeschieden. — Wird statt des Phloroglucins Pyrogallol verwendet, so entsteht analog *2[2',4'-Diäthoxyphenyl]-4-anhydromethyl-7,8-dioxy-[1,4-benzopyranol]*,

[1]) Ber. 37, 4715—4723.

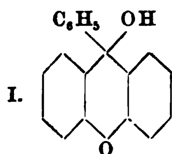
$C_{20}H_{20}O_5 . H_2O$, Smp. 196 bis 201°, dessen Chlorhydrat, $C_{20}H_{20}O_5 . HCl$, bei 229 bis 233°, dessen Pikrat, $C_{26}H_{23}O_{12}N_3$, bei 215°, dessen Sulfat, $C_{20}H_{20}O_5 . H_2SO_4$, bei 236 bis 242° schm., dessen Diacetylverb., $C_{24}H_{24}O_7$, rotorange Täfelchen bildet. — Analog entsteht bei Verwendung von Oxyhydrochinontriacetat eine Verb., der Vff. die nebenstehende Formel eines *2[2',4'-Diäthoxyphenyl]-4-anhydromethyl-6,7-dioxy-[1,4-benzopyranols]*, $C_{20}H_{20}O_3$, Smp. 198 bis 211°, zuweisen. Das Chlorhydrat dieser Verb., $C_{20}H_{20}O_5 . HCl$, schm. bei 210 bis 230°, das Pikrat, $C_{26}H_{23}O_{12}N_3$, bei 195 bis 208°, das Sulfat bei 204 bis 214° und die Diacetylverb., $C_{24}H_{24}O_7$, bei 235 bis 250°. *Fro.*

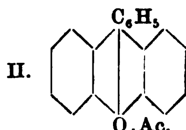


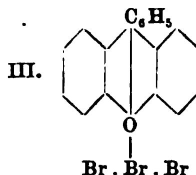
R. Fosse. Bildung von symmetrischen Diphenylpyronen durch Einwirkung von Alkalicarbonaten auf die Orthophosphorsäureester der Phenole [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [2]). *Fro.*

R. Fosse und A. Robyn. Umwandlung der Phenole in symmetrische Diphenylpyrone und der Pyrone in Pyrane [3]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [4]). *Fro.*

H. Bünzly und H. Decker. Über Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen [5]). — Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Xanthon und Thioxanthon haben Vff. Xanthonium- und Thioxanthoniumbasen dargestellt und finden, daß zwischen diesen und den Acridiniumverbb. ein weitgehender Parallelismus besteht. Durch Ersatz von N durch O und S verschiebt sich das Absorptionsspektrum nach dem roten Ende zu, und zugleich nimmt die Farbstärke zu. — Aus Phenylmagnesiumbromid und Xanthon erhält man *Phenylxanthenol* (I), $C_{19}H_{14}O_2$, farblose Prismen aus Bzl., Smp. 158,5 bis 159°, dessen Äthyläther, $C_{21}H_{18}O_2$, bei 102 bis 103°, dessen Methyläther, $C_{20}H_{16}O_2$, bei 96 bis 97° schm. Die Salze des Phenylxanthenols (II) sind gefärbt, das Chlorid und Bromid orange und das Jodid schwarz. Analysiert wurden die Doppelsalze, $C_{19}H_{13}OCl . FeCl_3$, rotbraun, Smp. 174°, $C_{19}H_{13}OCl . HgCl_2$, rote Prismen, die sich bei 235° zers.







Das Cadmiumdoppelsalz ist purpurrot, das Golddoppelsalz goldgelb gefärbt. Aus orangefarbiger Lsg. der Xanthoniumsalze wird durch Bromwasser das *Phenylxanthoniumtribromid* (III), $C_{19}H_{13}OBr_3$, rote, glänzende Schuppen, Smp. 168 bis 170°, gefällt. Das analoge Perjodid bildet schwarze Nadeln, l. in Chlf. mit tiefvioletter Farbe. — Ebenso wurden von C. Wittmann dargestellt: *Phenylthioxanthenol*, $C_{19}H_{14}OS$, Smp.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 246—250. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1698. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 257—264. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1698. — [5]) Ber. 37, 2931—2938.

105 bis 106°, dessen Äthyläther, Smp. 76 bis 77°, dessen rot bis schwarz gefärbte Salze, die Doppelsalze, $C_{19}H_{18}SCl . FeCl_3$, dunkelrote Nadeln, Smp. 169°, Cd- und Hg-Doppelsalze, beide dunkelrot, und das gleichfalls dunkelrote Tribromid, Smp. etwa 180°. *Fro.*

Fritz Ullmann und Gadient Engi. Über 9-Diphenylxanthen [1]). — Aus Phenyläthersalicylsäure und Methylalkohol wird in Ggw. von H_2SO_4 der *Methylester der Phenyläthersalicylsäure*, $C_6H_5O . C_6H_4 . CO_2CH_3$, Sdp. 312° (Arbanz gibt über 360° an), gewonnen. Dieser Methylester liefert mit Brombenzolmagnesium *o-Phenoxytriphenylcarbinol*, $C_6H_5O . C_6H_4 . COH(C_6H_5)_2$, weiße Nadeln aus Ligroin, Smp. 120°. In Eisessig mit H_2SO_4 spaltet Phenoxytriphenylcarbinol W. ab und liefert *9-Diphenylxanthon*, $C_6H_4 \overset{C(C_6H_5)_2}{\underset{O}{\lt\gt}} C_6H_4$, farblose Kristalle aus Eisessig, Smp. 200°. Dieselbe Verb. wird auch auf folgendem Wege gewonnen. Aus Bromphenylmagnesium und Xanthon wird *9-Phenylxanthydrol*, $C_6H_4 \overset{HO . C . C_6H_5}{\underset{O}{\lt\gt}} C_6H_4$, Prismen aus Bzl., Smp. 158°, gewonnen, welches durch Zinkstaub in Ggw. von $PtCl_4$ zu *9-Phenylxanthen*, $C_6H_4 \overset{CH . C_6H_5}{\underset{O}{\lt\gt}} C_6H_4$, perlmutterglänzende Kristalle aus A., Smp. 145°, red. wird. Mit Anilinchlorhydrat setzt sich das Phenylxanthydrol in Eisessig zu *4'-Amino-9-diphenylxanthen*, $C_6H_4 \overset{C_6H_5 . C . C_6H_4NH_2}{\underset{O}{\lt\gt}} C_6H_4$, Smp. 227,5° aus A., um, das aus seinem Chlorhydrat, $C_{25}H_{19}ON . HCl$, Smp. 262 bis 263°, gewonnen wird. Führt man das Aminodiphenylxanthen in seine Diazoniumverb. über, löst diese in A. und versetzt sie unter Kühlung mit Kupferoxydul, so entwickelt sich Stickstoff und man erhält das oben erwähnte *9-Diphenylxanthen*. Phenylxanthydrol und Dimethylanilin liefern *4'-Dimethylamino-9-diphenylxanthen*, $C_6H_4 \overset{C_6H_5 . C . C_6H_4 . N(CH_3)_2}{\underset{O}{\lt\gt}} C_6H_4$, Smp. 195,5°. *Fro.*

R. Fosse. Die Eigenschaften des Sauerstoffs im Pyrankern. Dinaphtopyranreihe. Vorläufige Mitteilung [2]). — Eine Zusammenstellung der in vielen Einzelarbeiten vom Vf. über dieses Thema publizierten Resultate. *Fro.*

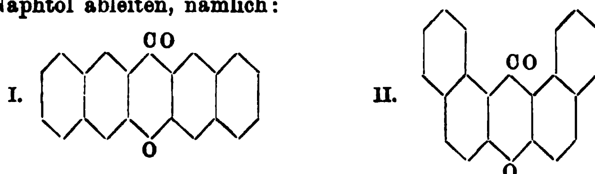
R. Fosse. Neue Dinaphtopyranphenole [3]). — Aus Dinaphtopyrylsalzen und den 3 Kresolen werden erhalten: *o-Kresyldinaphtopyran*, $HO(CH_3) . C_6H_3 . CH(C_{10}H_6)_2O$, Smp. 232 bis 233°, dessen Acetylverb., $H_3C . CO_2(CH_3) . C_6H_3 . CH(C_{10}H_6)_2O$, Smp. 240°, *m-Kresyldinaphtopyran*, Smp. 215°, welches mit A., Aceton, Essigsäure Molekularverbb. liefert, und *p-Kresyldinaphtopyran*, Smp. 249 bis 250°, dessen Acetylverb. bei 232 bis 233°, dessen Äthyläther bei 240 bis 241° schm. *Fro.*

---

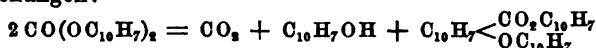
[1]) Ber. 37, 2367—2374. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 2, 233—284, 289—345. — [3]) Compt. rend. 138, 282—284.

R. Fosse. Vereinigung der Dinaphtopyrylsalze mit den aromatischen Dialkylaminen[1]). — Nach der Gleichung: $CH(C_{10}H_6)_2O.Br + HC_6H_4NR^2 = O(C_{10}H_6)_2CH.C_6H_4.NR^2.HBr$ werden dargestellt: *Dimethylaminophenyldinaphtopyran*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_{10}H_6)_2O$, weiße Kristalle aus Bzl. und Chlf., Smp. 207 bis 208°, und *Diäthylaminophenyldinaphtopyran*, Smp. 230 bis 231° aus Chlf. Die erstgenannte Verb. entsteht auch aus p-Dimethylaminobenzaldehyd und β-Naphtol in essigsaurer Lsg., durch Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 nach der Gleichung: $(CH_3)_2N.C_6H_4.CHO + 2HC_{10}H_6OH = 2H_2O + (CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_{10}H_6)_2O$. Die letztere Rk. ist ein Beweis für die Konstitution der Dialkylaminophenyldinaphtopyrane. *Fro.*

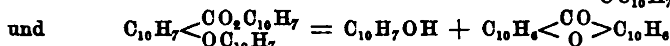
R. Fosse. Untersuchungen über die Dinaphtopyranreihe[2]). — Es gibt theoretisch 2 Dinaphtopyrone oder Dinaphtoxanthone, welche sich vom β-Naphtol ableiten, nämlich:



Die Verb. der Formel I ist von Kostanecki aus ββ'-Naphtolcarbonsäure dargestellt worden und schm. bei 241°. — Der Formel II sollen 2 Verbb. entsprechen. Eine, das sog. *β-Dinaphtoxanthon*, Smp. 149°, wird dargestellt durch Chromsäureoxydation des *Äthylidendi-β-naphtylenoxyds*, $CH_3.CH(C_{10}H_6)_2O$, und liefert bei der Reduktion eine Verb. vom Smp. 165°. Die andere Verb., bereits von Kostanecki und Bender erhalten, bereitet Vf. aus Kohlensäuredinaphtylester und Na_2CO_3 nach den Gleichungen:

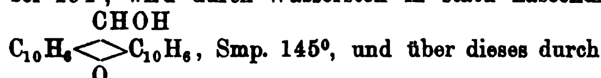


$$2CO(OC_{10}H_7)_2 = CO_2 + C_{10}H_7OH + C_{10}H_7<^{CO_2C_{10}H_7}_{OC_{10}H_7}$$

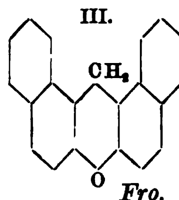


und $$C_{10}H_7<^{CO_2C_{10}H_7}_{OC_{10}H_7} = C_{10}H_7OH + C_{10}H_6<^{CO}_{O}>C_{10}H_6$$

Dieses *Dinaphtoxanthon* schm., wie Bender und Kostanecki angaben, bei 194°, wird durch Wasserstoff in statu nascendi in das *Pyranol*,



$C_{10}H_6<^{CHOH}_{O}>C_{10}H_6$, Smp. 145°, und über dieses durch Essigsäure und A. in das *Dinaphtopyran* (III), Smp. 201°, verwandelt. Da also dieses Dinaphtoxanthon (Smp. 194°) der Formel II entspricht, dürfte vielleicht das sog. β-Dinaphtoxanthon (Smp. 149°) überhaupt kein Dinaphtopyron sein.



Fro.

R. Fosse und P. Bertrand. Über ein organisches Persulfat[3]). — Verd. H_2SO_4 liefert mit *Dinaphtopyranol*, $C_{10}H_6<^{CHOH}_{O}>C_{10}H_6$, oder mit *Dinaphtopyryloxyd*, $\left(C_{10}H_6<^{CH}_{O}>C_{10}H_6\right)_2$, eine rote Lsg., aus der

1) Compt. rend. **138**, 575—577. — 2) Daselbst, S. 1051—1054. — 3) Daselbst **139**, 600—602.

sich eine rote Kristallmasse des Persulfats abscheidet: $CHOH(C_{10}H_6)_2O + H_2SO_4 = H_2O + CH(C_{10}H_6)_2O.O.SO_2OH$. Das Persulfat kristallisiert mit H_2SO_4 und bildet mehrere Hydrate. Die oxydierende Wirkung dieses Persulfats wird mit KJ und A. gezeigt. Mit KJ reagiert das Persulfat nach der Gleichung: $3\,CH(C_{10}H_6)_2O.O.SO_2OH + 3\,KJ = 3\,SO_4KH + CH(C_{10}H_6)_2OJ_2 + [CH(C_{10}H_6)_2O]_2$, indem das *Pyryltrijodür* und das *Bisdinaphtopyryl*, Smp. über 300°, entstehen. Mit A. reagiert das Persulfat nach der Gleichung $CH(C_{10}H_6)_2O.OSO_2OH + C_2H_6O = C_2H_4O + SO_4H_2 + CH_2(C_{10}H_6)_2O$ unter Bildung von Acetaldehyd und *Dinaphtopyran*. *Fro.*

Pyridingruppe.

Jar. Milbauer und Vl. Staněk. Über die quantitative Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und von aliphatischen Aminen[1]). — Die ammoniakalische Fl. wird in verd. H_2SO_4 eingetragen, die einige Tropfen einer Lsg. von Patentblau VN enthält, und die stark saure Fl. eingedampft. Dann wird in einem Scheidetrichter mit $NaHCO_3$ übersättigt und mehrmals ausgeäthert. Die äth. Auszüge werden wieder mit einigen Tropfen Patentblaulsg. versetzt, mit überschüssiger $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 ausgeschüttelt und letztere nach Zusatz von überschüssigem Kochsalz bis zur Blaufärbung mit $^1/_{10}$ n-Lauge titriert. Liegen Ammoniumsalze vor, die nur sehr wenig *Pyridin* enthalten, so werden nur die in heißem A. l. Bestandteile wie oben behandelt. *P.*

Bernardo Oddo. Verbindung von gemischten magnesiumorganischen Verbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen[2]). — Pyridin- und Chinolinbasen bilden mit organischen Magnesiumverbb. Additionsprodd., welche meist aus 2 Moll. Base, 1 Mol. MgJ-Alkyl und 1 Mol. Ä. bestehen. *Verb.* $(C_5H_5N)_2$, CH_3MgJ, $C_2H_5OC_2H_5$. *Verb.* $(C_5H_5N)_2$, C_6H_5MgBr, $(C_2H_5)_2O$. *Verb.* $(C_9H_7N)_2$, CH_3MgJ, $(C_2H_5)_2O$. *Verb.* $(C_9H_7N)_2$, C_6H_5MgBr. Letztere Verb. enthält nicht, wie die anderen, 1 Mol. Ä. *P.*

Johannes Schroeder. Chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin[3]). — *Pyridin* hat die molekulare Siedepunktserhöhung 28,5. Es verbindet sich mit $HgCl_2$ zu $HgCl_2.2\,Py$ und $HgCl_2.Py$. Für ersteres wurde in Pyridin nur das halbe Molekulargewicht gefunden. Auch $HgBr_2$, HgJ_2 und $HgCy_2$ vereinigen sich mit 2 Moll. Pyridin. Aus allen Lsgg. von Mg-Salzen in Pyridin fällt durch H_2S rotes Sulfid. NH_3 fällt $HgCl_2$ aus Pyridinlsg. Für alle Ag-Salze werden in Pyridin zu hohe Molekulargewichte gefunden. Mit freiem Schwefel entstehen die Sulfide. Auch das Verhalten von Ag-Salzen gegen andere Salze und von Ferri- und Ferrochlorid wurde untersucht. *P.*

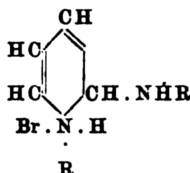
Hermann Großmann. Über einige Verbindungen des Pyridins mit Nitraten zweiwertiger Metalle[4]). — Zu den bisher bekannten Additionsverbb. des *Pyridins* mit Nitraten: $AgNO_3.2\,Pyr$; $AgNO_3.3\,Pyr$;

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 215—222. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 13, II, 100—106. — [3]) Habilitationsschr., Gießen 1904; Ref. Chem. Centr. 75, II, 454. — [4]) Ber. 37, 1253—1257.

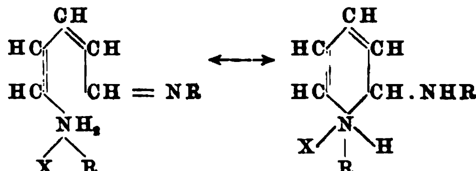
$Pb(NO_3)_2 . Pyr$; $Hg(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$, hat Vf. eine Reihe neuer Additionsverbb. aus den Nitraten des Cu, Cd, Zn und Mn dargestellt, welche alle der allgemeinen Formel $Me(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$ entsprechen. Außerdem untersucht Vf. die Einw. von Pyridin auf Kobaltbromid. Aus Kupfernitrat wurde auch die Grenzverb. *Kupfernitratpyridin*, $Cu(NO_3)_2 . 4 C_5H_5N$, erhalten. *Cadmiumnitratpyridin*, $Cd(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$. *Zinknitratpyridin*, $Zn(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$. *Mangannitratpyridin*, $Mn(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$. Das Kupfernitratpyridin $Cu(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$, ist kürzlich schon von Pfeiffer beschrieben worden. Nickel- und Kobaltnitratpyridine konstanter Zus. konnten nicht erhalten werden. *Kobaltbromidtetrapyridin*, $CoBr_2 . 4 Pyr$. Eine Hexapyridinverb. ließ sich nicht darstellen. *Verb.* $(C_5H_6N)_2CoBr_4 . 2 H_2O$. *P.*

W. König. Über eine neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen [1]). — Aus *Pyridin*, Bromcyan und Aminen entstehen rote Farbstoffe in folgender Weise. Zuerst bildet sich ein Additionsprod. aus Pyridin und Bromcyan, das sich mit dem Amin folgendermaßen umsetzt: $C_5H_5N(CN)Br + 2 NH_2C_6H_5 = C_{17}H_{17}N_2Br + CNNH_2$. *α-Anilidophenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{17}H_{17}N_2Br$, Smp. 162°. Für diese und die analogen Verbb. nimmt Vf. die nebenstehende Konstitution [2]) an. Aus obiger Verb. entsteht mit HCl Anilin und *Phenylpyridoniumchlorid*, $C_{11}H_{10}NCl$. — Ferrisalz, Smp. 158°. Pt-Salz, zers. sich bei 206°. — Goldsalz, $(C_5H_5NC_6H_5)AuCl_4$, Smp. 182°. Chromat, Smp. 123°. Mit Brom entsteht analog *Phenylpyridoniumbromid*. Ferrisalz, $C_{11}H_{10}NBr FeCl_3$, Smp. 123°. Aus m-Xylidin entsteht *α-2,4-Dimethylphenylaminodimethylphenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{21}H_{25}N_2Br$, Smp. 153°. Aus ψ-Cumidin: *α-1,3 4-Trimethylphenylaminotrimethylphenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{23}H_{29}N_2Br$, Smp. 158°. Aus β-Naphtylamin: *αβ-Naphtylamino-β-naphtyldihydropyridoniumbromid*, $C_{25}H_{21}N_2Br$, Smp. 182°. Liefert bei der Spaltung *β-Naphtylpyridoniumchlorid*. Ferrisalz, Smp. 130°. — Pt-Salz, Smp. 194° unter Zers. Goldsalz, Smp. 203°. *β-Naphtylpyridoniumjodid*, $C_5H_5NJ . C_{10}H_7$, Smp. 201°. *αα-Naphtylamino-α-naphtyldihydropyridoniumbromid*, 158°. *α-Naphtylpyridoniumchlorid*. Ferrisalz, Smp. 119 bis 120°. Pikrat, Smp. 192 bis 193°. Aus p-Phenetidin entsteht *α p-Äthoxyphenylamino-p-äthoxyphenyldihydropyridoniumbromid*, Smp. 143°. *αp-Oxyphenylamino-p-oxyphenyldihydropyridoniumchlorid*, $C_{21}H_{25}O_2N_2Br$, aus p-Aminophenol, Smp. 181°. Aus Sulfanilsäure entsteht das Na-Salz des *αp-Sulfosäurephenylamino-o-phenyldihydropyridonium-p-sulfosäurebetaïns*, $C_{17}H_{15}O_6N_2S_2Na$. Aus Aminoazobenzol: *α-Benzolazophenylaminobenzolazophenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{29}H_{25}N_6Br$, Smp. 159°. Aus Methylanilin: *α-Methylphenylaminomethylphenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{19}H_{21}N_2Br$, Smp. 139°. An Stelle von Pyridin können auch substituierte Pyridine, z. B. Picoline, an Stelle von Bromcyan auch Chlorcyan verwendet werden. So entsteht aus α-Picolin, Chlorcyan und Toluidin *αo-Tolylamino-o-tolyldihydro-α'-methylpyridoniumchlorid*, $C_{18}H_{23}N_2Cl$, Smp. 143°. *P.*



[1]) J. pr. Chem. [2] 69, 105—137. — [2]) Vgl. Zincke, Ann. Chem. 333, 345; dieser JB., S. 1985.

W. König. Zur Kenntnis der Pyridinfarbstoffe (2. Mitteilung[1]). — Vf. bezeichnet selbst seine frühere Auffassung (vgl. das vorangehende Referat) über die Konstitution der neuen Farbstoffe als irrtümlich. Er hält die von Zincke[2]) angenommene Konstitution für richtig, nimmt jedoch an, daß es sich um eine Tautomerie zwischen dieser und der von ihm aufgestellten im Sinne folgender Formeln handle.



Die neuen Körper existieren tatsächlich in zwei Formen, die sich ineinander überführen lassen. Auch einige von Zincke beobachtete Tatsachen lassen sich durch diese Tautomerie erklären. Vf. hat aus den drei Nitranilinen mit Bromcyan und Pyridin die entsprechenden Farbstoffe dargestellt. *Bromhydrat des Di-p-nitranilids des Glutaconsäurealdehyds* bzw. *α-p-Nitrophenylamino-p-nitrophenyldihydropyridoniumbromid*, $C_{17}H_{15}O_4N_4Br$, Smp. 149°. Liefert mit HCl *p-Nitrophenylpyridoniumchlorid*, $C_{11}H_9O_2N_2Cl$. Ferrisalz, $C_{11}H_9O_2N_2Cl, FeCl_3$. Smp. 141°. Goldsalz, $C_{11}H_9O_2N_2Cl, AuCl_3$, Smp. 269°. Platinsalz, $(C_{11}H_9O_2N_2)_2PtCl_6$, Smp. 231°. Bei 180° entsteht mit HCl *2, 3, 5, 6-Tetrachlor-1, 4-dioxybenzol*, Smp. 236°. Beim Kochen mit Br und Eisessig bildet der Farbstoff *Dibrom-p-nitrophenylpyridoniumperbromid*, $C_{11}H_9O_2N_2Br_5$, Smp. 217 bis 218°, und *2, 6-Dibrom-4-nitro-1-aminobenzol*, Smp. 207°. Beim Kochen mit Aceton gibt das Perbromid *2, 6-Dibrom-4-nitrophenylpyridoniumbromid*, $C_{11}H_7N_2O_2Br_3$, Zers. über 280°. — *Bromhydrat des Di-m-nitranilids des Glutaconsäurealdehyds* bzw. *α-m-Nitrophenylamino-m-nitrophenyldihydropyridoniumbromid*, Smp. 167°. *m-Nitrophenylpyridoniumbromid*, Smp. 229 bis 230°. Ferrisalz, Smp. 163°. Pikrat, Smp. 135°. Dichromat, Smp. 206°. Platinsalz, Smp. 236°. Goldsalz, Smp. 233°. *Bromhydrat des Di-o-toluidids des Glutaconsäurealdehyds* bzw. *α-o-Tolylamino-o-tolyldihydropyridoniumbromid*, Smp. 165°. *o-Tolylpyridoniumbromid*. Ferrisalz, Smp. 105°. Pt-Salz, Zers. bei 219°. Pikrat, Smp. 132°. *Bromhydrat des Di-m-toluidids des Glutaconsäurealdehyds* bzw. *α-m-Tolylamino-m-tolyldihydropyridoniumbromid*, Smp. 143°. *m-Tolylpyridoniumbromid*. Ferrisalz, Smp. 101°. Goldsalz, Smp. 176°. *Bromhydrat des Di-p-toluidids des Glutaconsäurealdehyds* bzw. *α-p-Tolylamino-p-tolyldihydropyridoniumbromid*, Smp. 166°. *p-Tolylpyridoniumbromid*. Ferrisalz, Smp. 151 bis 152°. *Bromhydrat des Di-o-methoxydianilids des Glutaconsäurealdehyds* bzw. *α-o-Methoxyphenylamino-o-methoxyphenyldihydropyridoniumbromid*, Smp. 148°. *Bromhydrat des Di-p-methoxydianilids des Glutaconsäurealdehyds* bzw. *α-p-Methoxyphenylamino-p-methoxyphenyldihydropyridoniumbromid*, Smp. 148 bis 149°. *p-Methoxyphenylpyridoniumbromid*. Ferrisalz, Smp. 164°. *Bromhydrat des Di-p-dimethylaminodianilids des Glutaconsäurealdehyds* bzw. *α-p-Dimethylaminoanilido-p-dimethylaminophenyldihydropyridonium-*

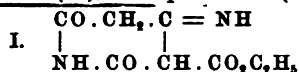
[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 19—56. — [2]) Dieser JB., S. 1985 f.

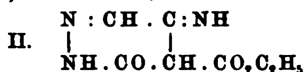
bromid, Smp. 175°. *p-Dimethylaminophenylpyridoniumbromid.* Diprikrat, Smp. 135 bis 140°. *P.*

Walter König in Dresden. Verfahren zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 155 782][1]). — Man läßt Halogencyanide in Ggw. von Pyridin in An- oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels auf primäre oder sekundäre aromatische Amine oder deren Derivate — eventuell auch auf der Faser — einwirken. *Oett.*

Ernst Murmann. Das Kalium- und Natriumsalz der β-Pyridinsulfosäure[2]). — Das Salz $C_5H_4NSO_3K$ bildet gelbliche, wasserfreie Nadeln, das Salz $C_5H_4NSO_3Na$ rechteckige Tafeln mit $1^1/_2$ H_2O. *P.*

Harold Baron, Frederick George Percy Remfry und Jocelyn Field Thorpe. Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen. I. Teil. Kondensation von Cyanessigsäureäthylester mit seinem Natriumderivat[3]). — Erhitzt man eine alkoh. Lsg. der beiden genannten Verbb. auf 100°, so entsteht *α-Cyan-β-iminoglutarsäurediäthylester*, $C_2H_5CO_2 . CH_2 . C(:NH) . CH(CN) . CO_2C_2H_5$. Nadeln aus verd. Alkohol, Smp. 53°, $Sdp._{25}$ 237°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in P. Ä. Beim Kochen mit Sodalsg. entsteht *α-Cyan-β-iminoglutarsäuremonoäthylester*, $C_8H_{10}O_4N_2$. Prismen aus W., Smp. 140°, ll. in heißem W. — Ag-Salz, $C_8H_9O_4N_2Ag$. Gelatinöser Niederschlag. — *Anilid*, $C_{14}H_{15}O_3N_3$. Entsteht aus dem Diäthylester durch Kochen mit Anilin. Platten aus Alkohol, Smp. 180°. Durch Erhitzen auf 145° entsteht aus dem Monoester oder in der Kälte aus dem Diester mit konz. H_2SO_4 *Glutazincarbonsäureäthylester* (I), Platten aus Eisessig, wl. in heißem W. — Chlorhydrat, $C_8H_{10}O_4O_2HCl$. Prismen aus Salzsäure, ll. in W. *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{18}O_6N_2$. Nadeln aus Eisessig, Smp. 220°. — *Isonitrosoverb.*, $C_8H_9O_5N_3$. Gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure. Gibt ein ziegelrotes Na-Salz. Löst man den Monoester in alkoh. H_2SO_4, so entsteht neben Malonester und Glutazincarbonsäureester *Cyanacetondicarbonsäurediäthylester*, $C_2H_5CO_2 . CH_2 . CO . CH(CN)CO_2C_2H_5$. Prismen aus verd. A., Smp. 43°. Durch Einw. von HNO_2 entsteht aus dem Monoester *α-Cyan-β-imino-γ-isonitrosobuttersäureäthylester*, $CH(:NOH) . C(:NH) . CH(CN) . CO_2C_2H_5$, Prismen aus absol. A., Smp. 156°. Aus dieser Verb. entsteht mit konz. H_2SO_4 *4-Imino-6-keto-1,5-dihydropyridazin-5-carbonsäureäthylester* (II.), amorphe Verb. (+ H_2O). Verbrennt, ohne zu schmelzen.

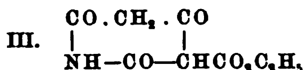


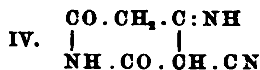


Chlorhydrat, $C_7H_9O_3N_3 . HCl$. — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{15}O_3N_5 + H_2O$. Gelbe Nadeln aus absolutem Alkohol, Smp. 173°. Durch Dest. des Monoesters im Vakuum entsteht *α-Cyan-β-iminobuttersäureäthylester*, $CH_3 . C(:NH) . CH(CN) . CO_2C_2H_5$, Prismen aus absolutem Alkohol, Smp. 181°, $Sdp._{30}$ 210°. Geht mit verd. H_2SO_4 in Cyanacetessigester über. Erhitzt man Glutazincarbonsäureester mit konz. Kalilauge, so entsteht *Glutazin* und aus diesem mit konz. Salzsäure *2, 4, 6-Trioxypyridin.* Aus dem α-Cyan-β-iminoglutarsäurediäthylester entsteht beim Kochen mit verd. H_2SO_4 *2, 4, 6-Trioxypyridinanhydrid*, $C_{10}H_8O_5N_2$, eine gelbe

[1]) Patentbl. 25, 1794; vgl. die vorangehenden Referate. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 7, 272—273; Ref. Chem. Centr. 75, II, 454. — [3]) Chem. Soc. J. 58, 1726—1761.

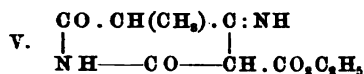
Verb., die mit heißem W. in Trioxypyridin übergeht. — Sulfat, $C_{10}H_8O_5N_2 . H_2SO_4$. Nadeln aus konz. H_2SO_4 oder Platten (+ $3 H_2O$) aus W., Smp. 115°. — NH_4-Salz, $C_{10}H_7O_5N_2, NH_4$. Gelbes Pulver. Kocht man α-Cyan-β-iminoglutarsäurediäthylester mit starker Salzsäure, so entsteht neben α-Cyan-β-iminoglutarsäuremonoester und Glutazincarbonsäureester *Cyanacetondicarbonsäuremonoäthylester*, $C_8H_9O_5N$. Farblose Nadeln aus W., Smp. 145°, die bei 147° in *2,4,6-Trioxypyridin-3-carbonsäureester* (III) übergehen. Platten aus Eisessig. Aus dem Diester in alkoh. Lsg. entsteht mit NH_3-Gas *α-Cyan-β-iminoglutarsäuremonamidmonoäthylester*, $NH_2.CO.CH_2.C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$. Nadeln aus W., Smp. 195° unter Zers., ll. in heißem W. Liefert mit konz. H_2SO_4 Glutazincarbonsäureester, beim Kochen mit Soda *Glutazincyanid* (IV). Farblose Nadeln aus W.

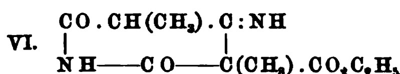
III. 

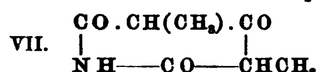
IV. 

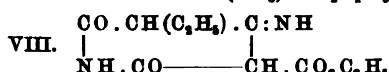
Dibenzoylverb., $C_{20}H_{18}O_4N_3$. Platten aus absolutem A., Smp. 193°. — *Isonitrosoverb.*, $C_6H_4O_3N_4$. Gelbes Pulver, das sich beim Erhitzen entzündet. Glutazincyanid liefert mit starker Salzsäure bei 180° Trioxypyridin. *α-Cyan-β-imino-γ-methylglutarsäurediäthylester*, $C_{11}H_{16}O_4N_2$, entsteht aus der Na-Verb. des Cyan-β-iminoglutarsäurediäthylesters mit CH_3J. Prismen aus verd. A., Smp. 63°, $Sdp._{20}$ 220°. Liefert beim Kochen mit Sodalsg.: *α-Cyan-β-iminovaleriansäureäthylester*, $CH_3.CH_2.C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$, Prismen aus absolutem A., Smp. 121°, und *α-Cyan-β-imino-γ-methylglutarsäuremonoäthylester*, $C_9H_{14}O_4N_2$, Platten aus W., Smp. 145°. Das NH_4-Salz letzteren Esters gibt bei der Dest. im Vakuum ebenfalls den vorstehenden Ester. Dieser liefert bei der Verseifung mit verd. H_2SO_4 *Cyanpropionylessigsäureäthylester*, $CH_3.CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$, Sdp. 220 bis 225°. Analog dem oben beschriebenen Glutazincarbonsäureester entsteht *Methylglutazincarbonsäuremethylester* (V), Nadeln, Smp. 213° unter Zers. — *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{20}O_6N_2$, Nadeln aus absol. A., Smp. 210°. Der Ester liefert mit HNO_2 *2,4,6-Trioxypyridin-5-methyl-3-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{11}O_5N$, Kristalle aus Essigsäure. Gibt beim Kochen mit Kalilauge *2,4,6-Trioxy-5-methylpyridin*, $C_6H_7O_3N$, mikroskopische Prismen aus W., Smp. 240° unter Zers., sll. in W. Beim Erhitzen mit Natronlauge liefert der Methylglutazincarbonsäureester *Methylglutazin*, $C_6H_8O_2N_2$. Rötliche Nadeln aus W., Smp. etwa 260°. — Chlorhydrat, Nadeln. — *Dibenzoylverb.*, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, Platten aus Eisessig, Smp. 214°. *Isonitrosoverb.*, $C_6H_7O_3N_3$. Gelbliche Kristalle aus W., l. mit roter Farbe in Alkali. Beim Kochen mit verd. Säuren liefert Cyaniminomethylglutarsäureester nur Methylglutazin. Durch weitere Methylierung von Cyaniminomethylglutarsäureester oder aus Cyanmethylessigsäureester und seiner Na-Verb. beim Erwärmen in A. entsteht *α-Cyan-β-imino-αγ-dimethylglutarsäurediäthylester*, $C_2H_5CO_2.CH(CH_3).C(:NH).C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$. Nadeln aus verd. A., Smp. 64°, $Sdp._{22}$ 215°. Gibt mit Kalilauge Methylmalonsäure, mit Sodalsg. *α-Cyan-α-methyl-β-iminovaleriansäureäthylester*, $C_9H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus absol. A., Smp. 119°. Dieser geht durch Verseifung mit verd. H_2SO_4 über in *Cyanpropionylmethylessigsäureäthylester*, $CH_3.CH_2.CO.C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$, Sdp. 230 bis 235°. Mit konz.

H_2SO_4 entsteht aus Cyaniminodimethylglutarsäurediäthylester *Dimethylglutazincarbonsäureäthylester* (VI). Farblose Blättchen aus Eisessig, Smp. 225° unter Zers., l. in A. — Chlorhydrat. Durchsichtige Prismen aus HCl. — *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{22}O_6N_2$. Prismen aus Eisessig., Smp. 235°. Der Ester liefert bei der Verseifung mit konz. Kalilauge *Dimethylglutazin*, $C_7H_{10}O_2N_2$. Gelbe Tafeln aus W. — *Dibenzoylverb.*, $C_{21}H_{18}O_4N_2$, gelbe Tafeln aus Eisessig, Smp. 205°. Mit HNO_2 gibt Dimethylglutazin *2,4,6-Trioxy-3,5-dimethylpyridin* (VII), Nadeln aus W.

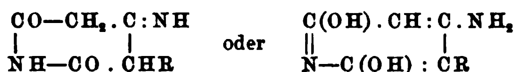






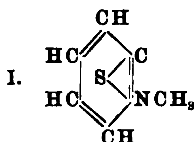


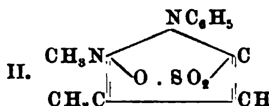
Mit überschüssigem Natriumäthylat und Jodmethyl liefert α-Cyan-β-iminoglutarsäureester *α-Cyan-β-imino-αγγ-trimethylglutarsäurediäthylester*, $C_2H_5CO_2.C(CH_3)_2.C(:NH).C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$, Prismen aus verd. A., Smp. 113°, Sdp.$_{30}$ 200°. Gibt beim Kochen mit Sodalsg. *α-Cyan-α-methyl-β-iminoisobutylessigsäureäthylester*, $(CH_3)_2CH.C(:NH).C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$. Prismen aus absolutem A., Smp. 135°. Mit verd. H_2SO_4 entsteht daraus *Cyanisobutyrylmethylessigsäureäthylester*, $(CH_3)_2CH.CO.C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$, Sdp. 240°. — Analog entsteht *α-Cyan-β-imino-γ-äthylglutarsäurediäthylester*, $C_2H_5CO_2.CH(C_2H_5).C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$. Prismen aus verd. A., Smp. 68°, Sdp.$_{10}$ 215°. Gibt mit Sodalsg. beim Kochen *α-Cyan-β-imino-γ-äthylglutarsäuremonoäthylester*, $C_{10}H_{14}O_4N_2$, Prismen aus heißem W., Smp. 153°, und *α-Cyan-β-imino-n-capronsäureäthylester*, $CH_3.CH_2.CH_2.C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$. Tafeln aus absolutem A., Smp. 115°. Letzterer liefert bei der Verseifung mit verd. H_2SO_4 *Cyanbutyrylessigsäureäthylester*, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CN).CO_2C_2H_5$, Sdp. 235°. Beim Erhitzen für sich auf 155° oder beim Lösen in konz. H_2SO_4 liefert Cyaniminoäthylglutarsäuremonoester *Äthylglutazincarbonsäureäthylester* (VIII), Prismen aus Eisessig, Smp. 212° unter Rotfärbung. — Chlorhydrat, Prismen. — *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{22}O_6N_2$, Tafeln aus Eisessig, Smp. 229°. Cyaniminoäthylglutarsäurediäthylester, liefert mit konz. H_2SO_4 Äthylglutazincarbonsäureester und *β-Imino-γ-äthylglutarsäuremonoäthylester*, $C_2H_5CO_2.CH(C_2H_5).C(:NH).CH_2.COOH$, Nadeln aus verd. A., Smp. 83°. Äthylglutazincarbonsäureester liefert mit HNO_2 *2,4,6-Trioxy-5-äthylpyridin-3-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_5N$. Prismen aus absolutem A. Smp. über 260°. Gibt bei der Verseifung mit Kalilauge *2,4,6-Trioxy-5-äthylpyridin*, $C_7H_9O_3N$. Gelbliche Blättchen aus W., Smp. etwa 245° unter Zers., ziemlich ll. in W. Äthylglutazincarbonsäureester liefert mit KOH *Äthylglutazin*, $C_7H_{10}O_2N_2$. Gelbe Tafeln aus W., Smp. etwa 260°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{21}H_{18}O_4N_2$, Tafeln aus Eisessig, Smp. 209°. — *Isonitrosoverb.*, $C_7H_9O_3N_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A., l. in Alkali mit roter Farbe. Die Glutazine können also nach folgenden beiden Formeln reagieren.

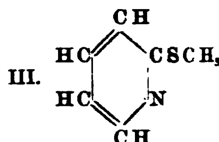


Die trisubstituierten reagieren immer, die monosubstituierten gegen HNO_2 nach der ersten Formel, die disubstituierten immer, die monosubstituierten gegen Säuren nach der zweiten Formel. *P.*

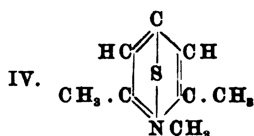
A. Michaelis und A. Hölken. Über Thio- und Selenoderivate von N-Alkylpyridonen und -lutidonen[1]). — α-Jodpyridinjodmethylat liefert mit Kaliumsulfhydrat bei gewöhnlicher Temperatur *N-Methyl-α-thiopyridon* (I), mit Selenkalium *N-Methyl-α-selenopyridon.* In analoger Weise reagiert γ-Chlorlutidinjodmethylat. Die Jodalkylate der so entstandenen Verbb. geben beim Erhitzen unter Abspaltung von Jodalkyl Thiomethylderivate des Pyridins oder Lutidins. Bei der Einw. von Cl gehen die N-Alkyllutidone in Verbb. vom Typus des Thiopyrintrioxyds (II) über. Die Leichtigkeit dieser Rk. spricht für die Brückenformel der Pyridone.

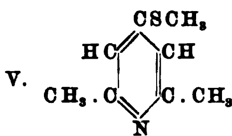
I. 

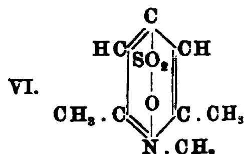
II. 

III. 

N-Methyl-α-thiopyridon (I), C_6H_7NS, Smp. 89°. *N-Methyl-α-thiopyridyljodmethylat*, $C_7H_{10}NSJ$, Smp. 155 bis 156°. *Chlormethylat*, $C_7H_{10}NSCl$, Smp. 97°. *α-Methylpyridylsulfid* (III), C_6H_7NS, Smp. 197°. Identisch mit der von Marckwald, Klemm und Trabert[2]) dargestellten Verb. *N-Methyl-α-selenopyridon*, C_6H_7NSe, Smp. 79 bis 80°. *Jodmethylat*, $C_7H_{10}NSeJ$, Smp. 186°. *Chlormethylat*, $C_7H_{10}NSeCl$, Smp. 86°. Pt-Salz, Smp. 201°. *α-Methylpyrydylselenid*, C_6H_7NSe, Sdp. 212°. *N-Methyl-γ-thiolutidon* (IV), $C_8H_{11}NS$, Smp. 267 bis 268°. HCl-Salz, Smp. 233 bis 234°. *Jodmethylat*, Smp. 236°. Pt-Salz, Smp. 234°. *N-Äthyl-γ-thiolutidin*, $C_9H_{13}NS$, Smp. 248°. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{16}NSJ$, Smp. 154°. *Chlormethylat*, $C_{10}H_{16}NSCl$, Smp. 136°. *γ-Methyllutidylsulfid* (V), $C_8H_{11}NS$. Identisch mit der Verb. von Marckwald, Klemm und Trabert[3]), Smp. 51°, Sdp. 233°. *N-Methyl-γ-thiolutidontrioxyd* (VI), $C_8H_{11}O_3NS$. Verkohlt, ohne zu schmelzen.

IV. 

V. 

VI. 

N-Methyl-γ-selenolutidon, $C_8H_{11}NSe$, Smp. 268°. *Jodmethylat*, $C_9H_{14}NSeJ$, Smp. 219°. *Chlormethylat*, Smp. 210°. Pt-Salz, Smp. 224°. *N-Äthyl-γ-selenolutidon*, $C_9H_{13}NSe$, Smp. 254°. *Jodmethylat*, Smp. 155°. *Chlormethylat*, Smp. 126°. *γ-Methyllutidylselenid*, $C_8H_{11}NSe$, Smp. 70°. HCl-Salz, Smp. 110°. Pt-Salz, Smp. 252°. *P.*

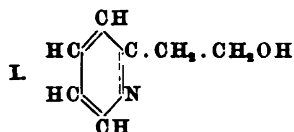
Felix B. Ahrens und Richard Gorkow. Über Steinkohlenteerbasen[4]). — Die Vff. isolierten folgende Verbb.: *α, β'-Dimethylpyridin*, $C_5H_3N(CH_3)_2$, Sdp. 159 bis 160°. Wird von Kaliumpermanganat zu

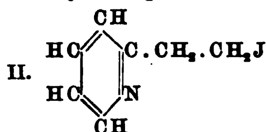
---

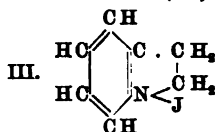
[1]) Ann. Chem. **331**, 245—264. — [2]) Ber. **33**, 1556 (1900). — [3]) Daselbst. — [4]) Ber. **37**, 2062—2066; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1704.

Isocinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, oxydiert. $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_7H_9N.HCl.6HgCl_2$, Smp. 162 bis 164°. Au-Salz, $C_7H_9N.HAuCl_4$. Pt-Salz, $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, Smp. 192 bis 194°. Pikrat, $C_7H_9N.C_6H_3O_7N_3$, Smp. 156 bis 157°. — *α β'-Dimethylpiperidin*, $C_5H_9N(CH_3)_2$. Aus dem Pyridin durch Reduktion, Sdp. 138 bis 140°. Chlorhydrat, $C_7H_{15}N.HCl$, Smp. 194 bis 195°. Bromhydrat, $C_7H_{15}N.HBr$, Smp. 148 bis 149°. Jodhydrat, $C_7H_{15}N.HJ$, Smp. 167 bis 168°. Pt-Salz, $(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$, Smp. 210°. Au-Salz, $C_7H_{15}N.HAuCl_4$, Smp. etwa 80°. — *β β'-Dimethylpyridin*, $C_5H_3N(CH_3)_2$, Sdp. 171°. $HgCl_2$-Doppelsalz, Smp. 172 bis 173°. Pt-Salz, $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$, Smp. 254 bis 255°. Au-Salz, $C_7H_9N.HAuCl_4$, Smp. 146 bis 147°. Pikrat, $C_7H_9N.C_6H_3O_7N_3$, Smp. 228 bis 230°. Durch Oxydation liefert es *Pyridin-β β'-dicarbonsäure*, $C_5H_3N(COOH)_2$, Smp. 314 bis 315°. *α γ-Dimethylpyridin*. Chlorhydrat, $C_7H_9N.HCl$, Smp. 195 bis 197°. *Bromhydrat*, $C_7H_9N.HBr$, Smp. 189 bis 190°. Au-Salz, Smp. 75°. Aus *N-Nitroso-α γ-dimethylpiperidin* entsteht durch elektrolytische Reduktion *α γ-Dimethylpiperidylhydrazin*, $(CH_3)_2C_5H_8N.NH_2$, Sdp. 170 bis 175°. *P.*

Karl Löffler. Derivate des α-Picolyl- und α-Picolylmethylalkins[1]). — *α-Picolylalkin* (I) gibt beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäure und rotem Phosphor β-Halogen-α-äthylpyridine (II), und diese liefern durch intramolekulare Alkylierung isomere Pyridoniumsalze (III).







α β-Jodäthylpyridin (II), C_7H_8NJ. Pikrat, $C_7H_8NJ, C_6H_3O_7N_3$, Smp. 111 bis 112°. Pt-Salz, $(C_7H_8NJ.HCl)_2PtCl_4$, Smp. 149 bis 150°. Gibt beim Erwärmen das *Pyridoniumjodid* (III), C_7H_8NJ, Smp. 211 bis 213°. *α β-Bromäthylpyridin*, C_7H_8NBr. Pt-Salz, $(C_7H_8NBr.HCl)_2PtCl_4$, Smp. 171 bis 172°. Pikrat, $C_7H_8NBr, C_6H_3O_7N_3$, Smp. 95 bis 96°. *Pyridoniumbromid*, $C_7H_8NBr(+H_2O)$, Smp. 226 bis 227°. *Pyridoniumchlorid*, $C_7H_8NCl(+H_2O)$, Smp. 175°. Pt-Salz, $(C_7H_8NCl)_2PtCl_4$. Verkohlt beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit Aminen liefert das α β-Bromäthylpyridin Verbb. vom Typus $C_5H_4N.CH_2, CH_2.NR_2$. *α β-Diäthylaminoäthylpyridin*, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$, $Sdp._{18}$ 115 bis 116°, $Sdp._{760}$ 229 bis 232°. Chlorhydrat, Smp. 172 bis 183°. Pt-Salz, $C_{11}H_{18}N_2, H_2PtCl_6$, Smp. 226°. Au-Salz, $C_{11}H_{18}N_2, 2HAuCl_4$, Smp. 184°. Dipikrat, $C_{11}H_{18}N_2.2C_6H_3O_7N_3$, Smp. 163 bis 164°. Monopikrat, $C_{11}H_{18}N_2, C_6H_3O_7N_3$, Smp. 96 bis 97°. $HgCl_2$-Doppelsalz, Smp. 103 bis 104°. *α β-Methylaminoäthylpyridin*, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.NHCH_3$, $Sdp._{30}$ 113 bis 140°. Pt-Salz, $C_8H_{12}N_2, H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Au-Salz, $C_8H_{12}N_2, 2HAuCl_4$, Smp. 205°. Dipikrat, $C_8H_{12}N_2, 2C_6H_3O_7N_3$, Smp. 193 bis 194°. Monopikrat, $C_8H_{12}N_2, 2C_6H_3O_7N_3$, Smp. 137 bis 138°. *α β-Aminoäthylpyridin*, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.NH_2$, $Sdp._{12}$ 92 bis 93°. HBr-Salz, Smp. 129°. Pt-Salz, $C_7H_{10}N_2, H_2PtCl_6 + 2H_2O$, Smp. 232 bis 233° Pikrat, $C_7H_{10}N_2, 2C_6H_3O_7N_3$, Smp. 215 bis 216°. *Acetylverb.*, $C_5H_4N.C_2H_4.NHCOCH_3$, Sdp. 175°. Neben der primären Base

[1]) Ber. 37, 161—174.

entsteht *ββ-Di-α-pyridyldiäthylamin*, $NH(C_2H_4 . C_5H_4N)_2$, $Sdp._8$ 192°. Pikrat, $C_{14}H_{17}N_3$, $3 C_6H_3O_7N_3$, Smp. 182 bis 183°. Pt-Salz, $(C_{14}H_{17}N_3, 3 HCl)_2 . 3 PtCl_4 + 2 H_2O$. $HgCl_2$-Doppelsalz, Smp. 121 bis 122°. *Nitrosoverb.*, $NO . N(C_2H_4 . C_5H_4N)_2$. Pt-Salz, $C_{14}H_{16}ON_2$, H_2PtCl_6. *αβ-Jodpropylpyridin*, $C_5H_4N . CH_2 . CHJ . CH_3$. Pt-Salz, $(C_8H_{10}NJHCl)_2 PtCl_4$, Smp. 152 bis 153°. *P.*

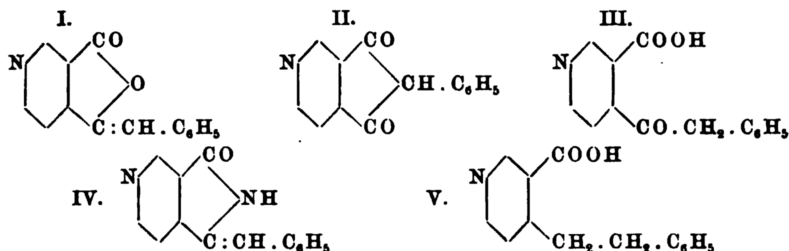
K. Löffler. Derivate des α-Picolyl- und α-Picolylmethylalkins. II. Teil. Ein Beitrag zur Kenntnis der Coniceïne [1]). — *Pipecolylmethylalkin* gibt mit rauchender HJ die Jodhydrate zweier verschiedener jodhaltiger Basen, wahrscheinlich die beiden möglichen racemischen Formen. Dieselben lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in HJ trennen. Aus Pipecolylalkinjodid entsteht keine flüchtige coniceïnartige Base durch HJ-Abspaltung. Das leichter l. der beiden vorher genannten Pipecolylmethylalkinjodhydrate liefert eine geringe Menge einer Base vom Smp. 158 bis 161°, das schwerer l. eine tertiäre gesättigte Base vom Sdp. 150 bis 154°, die die optisch-inaktive Form des *ε-Coniceïns* darstellt. Die beiden Basen müssen stereoisomer sein. Das ε-Coniceïn von Sdp. 150 bis 154° läßt sich durch Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen. Das aus Conhydrin durch direkte Wasserentziehung erhaltene α-Coniceïn und das aus Jodconiin entstehende ε-Coniceïn zeigen mit den beiden aus Pipecolylmethylalkin dargestellten Basen so große Übereinstimmung, daß danach *Conhydrin* und *Pseudoconhydrin* mit Pipecolylmethylalkin wahrscheinlich chemisch identisch sind. *Pipecolylalkinbromid*, $C_7H_{14}BrN$, Sdp. 152 bis 158°. Chlorhydrat, Smp. 148°. Pikrat, Smp. 228°. *Pipecolylalkinjodid*, $C_7H_{14}JN$, Smp. 162 bis 163°. *Pipecolylalkinchlorid*, $C_7H_{14}ClN$, Öl. Chlorhydrat, Smp. 149,5°. Au-Salz, Smp. 110,5°. *Pipecolylmethylalkin*, $Sdp._{20}$ 122°. *Pipecolylmethylalkinjodid*, wl. Jodhydrat, Smp. 163°, ll. Jodhydrat, Smp. 161°. *ε-Coniceïn*, $C_8H_{15}N$, Sdp. 151 bis 153°. Pikrat, Smp. 221 bis 222°. Au-Salz, Smp. 172 bis 173°. *Jodmethylat*, $C_8H_{15}NCH_3J$, Smp. 185 bis 186°. *Jodäthylat*, Smp. 176 bis 177°. Pt-Salz, Smp. 198 bis 200°. Inaktives *α-Coniceïn*, $C_8H_{15}N$, Sdp. 158 bis 162°. Au-Salz, Smp. 183 bis 184°. Pikrat, Smp. 222° unter Zers. *Aktives α-Coniceïn*, Sdp. 157 bis 159°. Au-Salz, Smp. 190 bis 191°. $HgCl_2$-Salz, Smp. 220 bis 221°. Jodäthylat, Smp. 170 bis 171°. Pt-Salz, Smp. 210°. *P.*

A. Lipp und J. Richard. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf α-Picolin [2]). — Die Vff. untersuchen die schon bekannte Base *Monomethylol-α-picolin (Picolylalkin)*, $C_5H_4N . CH_2 . CH_2OH$, die neben kleineren oder größeren Mengen von *Dimethylol-α-picolin*, $C_5H_4N . CH (CH_2OH)_2$, beim längeren Erhitzen von α-Picolin mit wechselnden Mengen Formaldehyd entsteht. Bei Anwendung von 2 Moll. Formaldehyd steigt die Ausbeute an Dimethylol-α-picolin auf 70 Proz., Smp. 78°. $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_8H_{11}O_2N . HCl . 6 HgCl_2$, Smp. 161 bis 162°. Pt-Salz, $(C_8H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$, Smp. 138 bis 139°. Au-Salz, $C_8H_{11}O_2N . HAuCl_4$, Smp. 123 bis 124°. Pikrat, $C_8H_{11}O_2N . C_6H_3O_7N_3$, Smp. 106,5 bis 107,5°. *Dimethylol-α-picolinjodmethylat*. Salze des Chlormethylats. $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_9H_{14}O_2NCl . 6 HgCl_2$, Smp. 152 bis 154°. Pt-Salz,

[1]) Ber. 37, 1879—1899. — [2]) Daselbst, S. 737—746.

$(C_9H_{14}O_2N)_2PtCl_6 + 2H_2O$, Smp. (wasserfrei) 142 bis 145°. Au-Salz, $C_9H_{14}O_2N.AuCl_4$, Smp. 97 bis 98°. *Dibenzoyldimethylol-α-picolin*, $C_5H_4N.CH(CH_2OCOC_6H_5)_2$, Smp. 90 bis 91°. Pt-Salz, $(C_{22}H_{19}O_4N)_2H_2PtCl_6$, Smp. 112 bis 114°. *Monoacetyldimethylol-α-picolin*, $C_5H_4N.CH(CH_2OH)(CH_2OCOCH_3)$, Öl. Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}O_3N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, Smp. 155 bis 157°. Durch Kaliumpermanganat wird das Dimethylol-α-picolin zu *Picolinsäure*, $C_5H_4N(COOH)$, oxydiert, beide Methylolreste stehen also an der Methylgruppe des Picolins. Wird Dimethylol-α-picolin unter 10 bis 12 mm Druck destilliert, so wird H_2O abgespalten und *Methylenmethylol-α-picolin*, $C_5H_4N.C(:CH_2).CH_2OH$, gebildet, Sdp.$_{10-12}$ 135 bis 140°. Chlorhydrat, C_8H_9ONHCl, Smp. 131 bis 132°. $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_8H_9ON.HCl.6HgCl_2$, Smp. 176 bis 177°. Au-Salz, $C_8H_9ON.HAuCl_4$, Smp. 131°. Pt-Salz, Zers. bei 170°. Pikrat, $C_8H_9ON.C_6H_3O_7N_3$, Smp. 110 bis 111°. *Methylenmethylol-acetat-α-picolin*, $C_5H_4N.C(:CH_2)(CH_2OCO.CH_3)$, Sdp.$_{13}$ 140 bis 144°, Pt-Salz, $(C_{10}H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$, Smp. 159 bis 161°. *Methylenmethylol-acetat-α-picolindibromid*, $C_5H_4N.CBr(CH_2Br)(CH_2OCO.CH_3)$, Smp. 89 bis 90°. *Methylenmethylolbenzoat-α-picolin*, $C_5H_4NC(:CH_2)(CH_2OCO.C_6H_5)$, Smp. 60 bis 61°. Bei der Einw. von Formaldehyd auf α-Picolin entsteht auch *Trimethylol-α-picolin*, $C_5H_4N.C(CH_2OH)_3$, über das später berichtet werden soll. *P.*

Bruno Fels. Abkömmlinge der Cinchomeronsäure[1]). — Die *Cinchomeronsäure*, $C_5H_3N(COOH)_2^{\alpha,\beta}$, bildet ein Anhydrid, das analog dem Phtalsäureanhydrid reagiert. So kondensiert es sich unter Wasseraustritt mit Phenylessigsäure zu einer Verb., die CO_2 abspaltet und das dem Benzalphtalid analoge *Benzalmerid (Benzalcinchomeronid)* (I) liefert.



Dasselbe geht durch Natriummethylat über in *1,3-Diketo-2-phenyl-2,3-dihydro-6-pyrinden* (II). Mit Alkali entsteht unter Wasseraufnahme *4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäure* (III). Diese Säure liefert in absolutem A. mit HCl wieder das Chlorhydrat des Benzalmerids, das beim Kochen mit W. wieder in die Säure übergeht. Mit NH_3 in A. entsteht das *Amid* derselben Säure, das durch Wasserabspaltung *Benzalmerimidin (Benzalcinchomeronimidin)* (IV) liefert. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert das Benzalmerid *4-β-Phenäthylpyridin-3-carbonsäure* (V). *Benzalmerid*, $C_{14}H_9O_2N$ (I), Smp. 178 bis 180°. — Chlorhydrat. Pt-Salz. — *1,3-Diketo-2-phenyl-2,3-dihydro-6-pyrinden*,

[1]) Ber. 37, 2137—2149.

$C_{14}H_9O_2N$ (II) (+ H_2O). Zers. sich beim Schm. — Chlorhydrat, $H_{14}H_9O_2N$, HCl + H_2O. Verliert bei 100° HCl. Ba-Salz, $(C_{14}H_8O_2N)_2Ba$ + 2 H_2O. — Ag-Salz, $C_{14}H_8O_2NAg$. *4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$ (III), Smp. 187 bis 188°. Chlorhydrat, Smp. 225 bis 226°. Bromhydrat, Smp. 179°. Pt-Salz. Ag-Salz, $C_{14}H_{10}O_3NAg$. *4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäureamid*, $C_6H_5.CH_2.CO.C_5H_3N.CONH_2$, Smp. 205 bis 206°. Pt-Salz. Au-Salz. *Benzalmerimidin*, $C_{14}H_{10}ON_2$ (IV), Smp. 234 bis 236°. Chlorhydrat. — Pt-Salz. *4-β-Phenäthylpyridin-3-carbonsäure*, $C_{14}H_{13}O_2N$ (V), Smp. 156 bis 157°. Pt-Salz. Dichromat. Pikrat, Smp. 166 bis 167°. Ag-Salz, $C_{14}H_{12}O_2NAg$. Ba-Salz. Cu-Salz. *4-β-Phenäthylpyridin*, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, Smp. 69 bis 71°. Pt-Salz, $(C_{13}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, Smp. 214 bis 215°. Au-Salz, $C_{13}H_{13}N, HAuCl_4$, Smp. 183 bis 185°. Pikrat, Smp. 162 bis 163°, gibt bei der Oxydation *Isonicotinsäure*, $C_5H_4N(COOH)^\gamma$, Smp. 309 bis 310°. *P.*

E. Mohr und W. Schneider. Über die αα'-Lutidin-ββ'-dicarbonsäure [1]). — Die genannte Säure kristallisiert nicht, wie früher angegeben wurde, mit W. *Lutidincarbonsäureester*, aus dem Dihydroester mit N_2O_3, Sdp.$_{13,5}$ 177,9°, Sdp.$_{40}$ 207,9°. *Lutidindicarbonsäure*, Smp. 315 bis 320°. *P.*

Th. Zincke. Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte [2]). — Dinitrochlorbenzol (2, 4, 1) verbindet sich mit Pyridin zu einem gut charakterisierten quaternären Ammoniumsalz, dem *Dinitrophenylpyridiniumchlorid*, $C_5H_5N(Cl)(C_6H_3[NO_2]_2)$. Diese Verb. liefert mit Alkali eine Verb. von der Zus. der entsprechenden freien Ammoniumbase. Merkwürdigerweise geht diese Umwandlung auch vor sich, wenn man zu der stark salzsauren Lsg. des Chlorids etwas Alkali zusetzt. Beim Erhitzen mit wäss. HCl wird der Pyridinring gesprengt, und es entsteht Dinitranilin, durch HCl in wasserfreiem Eisessig wird das Chlorid zurückgebildet. Die Konstitution dieser Verb. ist noch nicht sichergestellt, vielleicht ist es die folgende: $(NO_2)_2C_6H_3$ .N=CH–CH=CH–CH=CHOH. Jedenfalls ist es wahrscheinlich, daß auch hier der Pyridinring gesprengt ist, da dies durch organische Basen ebenfalls sehr leicht geschieht. Bei der Einw. von Anilin entsteht neben Dinitranilin das salzsaure Salz eines *Dianilids* von der Zus. $C_{17}H_{17}N_2Cl$. Diese Verb. hat wahrscheinlich die Konstitution C_6H_5N =CH–CH=CH–CH=CH–NHC_6H_5. Beim Kochen mit HCl liefert dies Dianilid Anilinchlorhydrat und Phenylpyridiniumchlorid. Die Verb. $C_{17}H_{17}N_2Cl$ entsteht auch aus dem Alkalispaltungsprod. oder aus Diphenylpyridiniumchlorid. Mit Brom liefert das Dianilidsalz das *Perbromid des Tribromphenylpyridiniumbromids* neben Tribromanilin. Dinitrophenylpyridiniumchlorid reagiert auch mit Phenylhydrazin leicht. Es entsteht eine Verb., die noch den Dinitrophenylrest enthält und Cl gegen $N_2H_2C_6H_5$ ausgetauscht hat. Dieselbe Verb. entsteht aus dem Alkalispaltungsprod. Sie hat wahrscheinlich die Konstitution $(NO_2)_2$ C_6H_3.N=CH–CH=CH–CH=$CHNHNHC_6H_5$. Auffällig ist die intensive Farbe der besprochenen Verbb. Das Dianilid ist orangefarben, seine Salze intensiv rot. Auch das Alkalispaltungsprod. ist schön rot. Ebenso wie Dinitrochlorbenzol reagiert Dinitrobromtoluol. Auch Di-

[1]) J. pr. Chem. [2] **69**, 245—255. — [2]) Ann. Chem. **330**, 361—374.

nitrochlorbenzoësäure reagiert; das Prod. wird aber von Anilin in anderer Weise angegriffen. Ebenso verhält sich Trinitrophenylpyridiniumchlorid. *P.*

Th. Zincke. Über Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte. (Experimenteller Teil zu vorstehender Arbeit [1]). — *2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid*, $C_6H_3(NO_2)_2N(Cl)C_5H_5$. Zers. sich unter 200°. Platindoppelsalz, $[C_6H_3(NO_2)_2NC_5H_5]_2PtCl_6$, Smp. 221° unter Zers. — *2,4-Dinitrophenylpyridiniumbromid*, $C_6H_3(NO_2)_2N(Br)C_5H_5$, Smp. 225° unter Zers. *Perbromid*, $C_6H_3(NO_2)_2NC_5H_5Br_3$, Smp. 162 bis 163°. — *2,4-Dinitrophenylpyridiniumperjodid*, $C_6H_3(NO_2)_2NC_5H_5J_3$, Smp. 125°. — *2,4-Dinitrophenylpyridiniumdichromat*, $[C_6H_3(NO_2)_2NC_5H_5]_2Cr_2O_7$, Smp. 114 bis 115° unter Zers. *Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat*, $C_6H_3(NO_2)_2N[OC_5H_3(NO_2)_2]C_5H_5$, Smp. 142 bis 143°. *Alkalispaltungsprod.*, $C_6H_3(NO_2)_2NC_5H_6O$, Smp. 180° unter Zers. *Dianilid*, $C_{17}H_{16}N_2$, Smp. 85 bis 86°. Chlorhydrat, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, Smp. 143 bis 144°. Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{17}N_2)_2PtCl_6$, Smp. 179 bis 180°. Bromhydrat, $C_{17}H_{17}N_2Br$, Smp. 167°. *p-Dichlordianilid*, $C_{17}H_{14}Cl_2N_2$, Smp. 108 bis 110°. Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}Cl_3N_2$, Smp. 143° unter Zers. *Acetylverb.*, $C_{18}H_{12}O_2NCl$, Smp. 129°. *m-Dichlordianilid*, Smp. 109°. Chlorhydrat, Smp. 135 bis 136°. *p-Ditoluidid*, $C_{13}H_{14}(CH_3)_2N_2$, Smp. 121°. Chlorhydrat, $C_{19}H_{21}N_2Cl$, Smp. 142 bis 143°. *o-Ditoluidid*, ölig. Chlorhydrat, Smp. 148° unter Zers. *as-Dixylidid*, $C_{17}H_{12}(CH_3)_4N_2$, ölig. Chlorhydrat, $C_{21}H_{24}N_2HCl$, Smp. 145° unter Zers. *Dipseudocumidid*, $C_{17}H_{10}(CH_3)_6N_2$, Smp. 93° unter Zers. Chlorhydrat, $C_{23}H_{29}N_2Cl$, Smp. 144 bis 145°. *Phenylhydrazinverb.*, $C_{17}H_{15}O_4N_5$, Smp. 140°. *Phenylpyridiniumchlorid*, $C_6H_5N(Cl)C_5H_5$, Smp. 105 bis 106°. Pikrat, Smp. 123 bis 124°. Pt-Doppelsalz, $(C_6H_5NC_5H_5)_2PtCl_6$, Smp. 202 bis 203°. Dichromat, $(C_{11}H_{10}N)_2Cr_2O_7$, Smp. 162 bis 163°. *p-Chlorphenylpyridiniumchlorid*, $C_6H_4Cl.N(Cl)C_4H_5$, Smp. 123 bis 124°. Pikrat, Smp. 143 bis 144°. Pt-Doppelsalz, $(C_6H_4ClNC_5H_5)_2PtCl_6$, Smp. 222 bis 223°. Dichromat, $(C_{11}H_9ClN)_2Cr_2O_7$, Smp. 192 bis 193°. *o-Chlorphenylpyridiniumchlorid*, $C_6H_4Cl.N(Cl)C_5H_5$, Smp. 88 bis 93°. Pikrat, Smp. 104 bis 105°. Pt-Doppelsalz, $(C_{11}H_9ClN)_2PtCl_6$, Smp. 204 bis 205°. Dichromat, $(C_{11}H_9ClN)_2Cr_2O_7$, Smp. 111° unter Zers. *s-Tribromanilin*, Smp. 118°. *Tribromphenylpyridiniumperbromid*, $C_6H_2Br_3N(Br_3)C_5H_5$, Smp. 212 bis 214°. *s-Tribromphenylpyridiniumbromid*, $C_6H_2Br_3.N(Br)C_5H_5$, Smp. 310 bis 312° unter Zers. Dichromat, $(C_{11}H_7Br_3N)_2Cr_2O_7$, Smp. 160° unter Zers. *2,6,4-Dibromchlorphenylpyridiniumbromid*, $C_6H_2Br_2Cl.N(Br)C_5H_5$, Smp. 270 bis 271°. *Perbromid*, $C_{11}H_7ClBr_2NBr_3$, Smp. 217 bis 219°. Pt-Doppelsalz, $(C_{11}H_7ClBr_2N)_2PtCl_6$, Smp. 266 bis 268° unter Zers. *Dichromat*, $(C_{11}H_7ClBr_2N)_2Cr_2O_7$, Smp. 151° unter Zers. Im Nachtrag erwähnt Vf., daß die von König [2]) durch Einw. von Aminen auf *Bromcyanpyridin* erhaltenen Farbstoffe mit den Bromhydraten seiner Basen identisch sind und kritisiert die von König angenommenen Konstitutionsformeln. *P.*

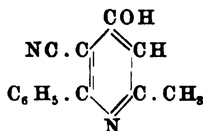
Th. Zincke und W. Würker. Über die Einwirkung sekundärer aromatischer Amine auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid [3]). — Wie

---

[1]) Ann. Chem. **333**, 296—345. — [2]) J. pr. Chem. [2] **69**, 105; dieser JB., S. 1975. — [3]) Ann. Chem. **338**, 107—141.

Zincke[1]) gezeigt hat, entstehen bei der Einw. von primären aromatischen Basen auf *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* rot gefärbte Salze einsäuriger Basen. Die jetzt vorliegenden Versuche mit sekundären Basen erweisen, daß die betreffenden Verbb. sich von einer offenen Kohlenstoffkette ableiten müssen. Das Verhalten der Verbb., namentlich die Bildung eines Aldehyds bei der Spaltung mit Alkali, erklärt sich am leichtesten, wenn man z. B. für das Methylanilinprod. die Konstitution $(CH_3)(C_6H_5)N.CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}NCl(CH_3)(C_6H_5)$ annimmt. Der *doppelt gebundene* Methylanilinrest läßt sich hier leicht durch die Oxim- oder Hydrazongruppe, sowie gegen doppelt gebundene Reste anderer Basen austauschen. *Verb.* $C_{19}H_{21}N_2Cl$ (Konstitution vorstehend). Aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid und Methylanilin. Rote Nadeln aus W. mit $1\,^1/_2\,H_2O$ oder aus Methylalkohol und Salzsäure mit $3\,CH_3OH$ und HCl, Smp. 116 bis 118°. Polyjodid, Smp. 170 bis 172°. $(C_{19}H_{21}N_2)_2PtCl_6$, Smp. 192°. *Verb.* $C_{19}H_{19}Br_2N_2Cl$. Analog aus Methyl-p-bromanilin, Smp. 205 bis 208°. *Methyl-p-bromanilin*, Sdp.$_{12}$ 136 bis 138°. $(C_{19}H_{19}Br_2N_2)_2PtCl_4$, Smp. 187° unter Zers. *Verb.* $C_{12}H_{13}ON$. Aus der Methylanilinverb. mit Alkali, hat die Konstitution $(CH_3)(C_6H_5)N.CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{:}O$, Smp. 78 bis 80°. $(C_{12}H_{14}NO)_2PtCl_6$, Smp. 157 bis 160° unter Zers. Pikrat, Smp. 142 bis 144°. *Verb.* $C_{12}H_{12}BrON$. Aus $C_{19}H_{17}Br_2N_2Cl$ mit Alkali, Smp. 116 bis 117°. $(C_{12}H_{13}BrNO)_2PtCl_6$. *Oxim*, $C_{12}H_{13}N({:}NOH)$, Smp. 115 bis 117°. — *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{13}N({:}N.NHC_6H_5)$. — *Verb.* $C_{18}H_{19}N_2Cl$. Aus $C_{12}H_{13}ON$ mit Anilin. Smp. 159 bis 161°. Liefert mit Alkali die freie *Base* $C_{18}H_{18}N_2$. — *Verb.* $C_{18}H_{18}N_2Cl_2$. Aus $C_{12}H_{13}ON$ mit p-Chloranilin, Smp. 115 bis 118° unter Zers. Gibt mit Alkali die freie *Base*, $C_{18}H_{17}N_2Cl$, Smp. 127° unter Zers. 2 isomere *Verbb.*, $C_{19}H_{20}N_2BrCl$. Aus $C_{12}H_{13}ON$ mit Methyl-p-bromanilin, Smp. 144°. Aus $C_{12}C_{12}BrON$ mit Methylanilin, Smp. 111 bis 112° unter Zers. *Verb.* $C_{16}H_{16}NCl$. Aus Zimtaldehyd und Methylanilin. — $HgCl_2$-Doppelsalz, Smp. 167 bis 169°. — Chloroplatinat, $(C_{16}H_{16}N)_2PtCl_6$. Aus der Verb. $C_{19}H_{21}N_2Cl$ entstehen mit Anilin oder mit p-Chloranilin die schon früher dargestellten *Verbb.* $C_{17}H_{17}N_2Cl$ und $C_{17}H_{14}N_2Cl_2$. Aus dem Dianilid, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, entsteht das *Oxim* $C_{11}H_{12}ON_2$, Smp. 146° unter Zers., und das *Phenylhydrazon* $C_{17}H_{17}N_3$, Smp. 135° unter Zers. *P.*

Ernst von Meyer. Zur Kenntnis dimolekularer Nitrile. (Vorläufige Mitteilung[2]). — Aus β-Ketosäureestern und Dinitrilen entstehen Derivate des Cyanpyridins. Benzoacetodinitril liefert z. B. mit Acetessigester *Phenylmethylcyanoxypyridin* von nebenstehender Formel. Smp. 244°. Dasselbe liefert mit HCl bei 200° *Phenylmethyl-γ-oxypyridin (Phenylmethylpyridon)*, Smp. 178,5°. Benzoacetonitril liefert mit Bromcyan eine *Verb.* $C_6H_5C({:}NBr).CH_2.CN$, Smp. 114°. Aus Diacetonitril und Bromcyan entsteht *Bromdiacetonitril*, $CH_3.C({:}NBr).CH_2.CN$. *P.*



A. E. Tschitschibabin. α- und γ-Phenylpyridylcarbinole[3]). — Vf. hat früher die Benzylpyridine zu den Ketonen, $C_6H_5.CO.C_5H_4N$,

[1]) S. die vorstehenden Referate. — [2]) J. pr. Chem. [2] 70, 560—561. — [3]) Ber. 37, 1370—1372; vgl. JB. f. 1903, S. 1709 f.

oxydiert und erhält jetzt aus diesen durch Reduktion mit Zink und Alkali die entsprechenden Carbinole. *Phenyl-α-pyridylcarbinol*, $C_6H_5 . CH(OH) . C_5H_4N$, Smp. 82°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{11}ON . HCl)_2PtCl_4$, Smp. 197°. — *Phenyl-γ-pyridylcarbinol*, $C_{12}H_{11}ON$, Smp. 126°. Pt-Salz, $(C_{12}H_{11}ON . HCl)_2PtCl_4$, Smp. 205°. *P.*

A. E. Tschitschibabin. Zur Oxydation von benzylierten und phenylierten Pyridinen[1]). — Bei der Oxydation der Benzylpyridine mit Kaliumpermanganat in saurer Lsg. entstehen *Pyridincarbonsäuren*, in neutraler oder alkalischer Lsg. dagegen vorwiegend *Benzoësäure*. Analog verhalten sich die Phenylpyridine. Dies erklärt sich nach der Vorländerschen Theorie, nach welcher die Verbb. mit dreiwertigem Stickstoff in alkal. Lsg. als ungesättigte Verbb. reagieren. Hier wird also der Pyridinkern zerstört. In saurer Lsg. geht der dreiwertige Stickstoff in fünfwertigen, d. h. gesättigten, über, wodurch der Pyridinkern beständiger wird. α- und *γ-Phenylpyridin* lassen sich am bequemsten aus einem Gemisch von Anilin und Pyridin durch Eintragen von gepulvertem Natriumnitrit und Essigsäure darstellen. *P.*

A. E. Tschitschibabin. Über die Kondensation von α- und γ-Benzylpyridinen mit Formaldehyd[2]). — Aus α-Benzylpyridin und Formaldehydlsg. entsteht bei 150° *Dimethylolphenyl-α-pyridylmethan*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_5H_4N}{>}C(CH_2OH)_2$, Smp. 106 bis 107°. Pikrat, Smp. 180°. Chloroplatinat, Smp. 110°. Daneben entsteht *Phenyl-1-α-pyridyl-1-äthylen (Methylen-o-α-benzylpyridin)*, $(C_6H_5)(C_5H_4N)C{=}CH_2$, Sdp. 292 bis 295°. Chloroplatinat, Smp. 175°. Aus γ-Benzylpyridin entsteht analog *Dimethylolphenyl-γ-pyridylmethan*, $C_{14}H_{15}O_2N$, Smp. 194°, Chloroplatinat, Smp. 185°, und daneben *Monomethylolphenyl-γ-pyridylmethan*, $(C_6H_5)(C_5H_4N)CH . CH_2OH$, Smp. 89 bis 90°. Chloroplatinat, Smp. 178°. (Liefert durch Oxydation *Phenyl-γ-pyridylketon.)* Außerdem entsteht *Phenyl-γ-pyridyläthylen*, $C_{13}H_{11}N$, Sdp. 300 bis 305°. Chloroplatinat, Smp. 182 bis 185°. *P.*

A. Eibner und K. Hofmann. Zur Frage der Existenz des Isopyrophtalons[3]). — Die Vff. haben gefunden, daß der von v. Huber[4]) als *Isopyrophtalon* beschriebene Körper mit dem früher von Jacobson und Reimer dargestellten *Pyrophtalon* identisch ist, Smp. 283°. Außerdem erhielten sie eine Verb. vom Smp. 195°, die durch Alkoholate in das Pyrophtalon übergeführt wird und die vielleicht das gesuchte asymmetrische Pyrophtalon ist. Die aus Pyrophtalon mit Alkoholaten entstehenden Alkalisalze werden von W. nicht, wie die Chinophtalonsalze, dissoziiert. *P.*

Amé Pictet und A. Rotschy. Synthese des Nicotins[5]). — Wie schon früher mitgeteilt worden ist, liefert schleimsaures β-Aminopyridin bei der trockenen Dest. *N-β-Pyridylpyrrol*, das sich zu *αβ-Pyridylpyrrol* umlagern läßt. Das aus letzterem mit CH_3J entstehende *αβ-Pyridyl-N-methylpyrroljodmethylat* ist identisch mit dem Jodmethylat des *Nicotyrins*, das durch Oxydation des Nicotins entsteht. Aus *Jod-*

---

[1]) Ber. 37, 1373—1374. — [2]) J. pr. Chem. [2] 69, 310—320. — [3]) Ber. 37, 3023—3026. — [4]) Ber. 36, 1653; JB. f. 1903, S. 1712. — [5]) Ber. 37, 1225—1235; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1714 f.

nicotyrin war dann durch Reduktion *Dihydronicotyrin*, und aus dessen Perbromid durch weitere Reduktion eine Base erhalten worden, die mit inactivem *Nicotin* identisch war. Diese Synthese wird durch folgende Versuche vervollständigt. Die Gewinnung des Nicotyrins aus seinem Jodmethylat gelingt durch Dest. über Kalk bei möglichst niedriger Temperatur. Ferner wurde das Tetrahydronicotyrin mit Sicherheit mit dem inaktiven Nicotin identifiziert und mit Hilfe von Weinsäure in die optischen Antipoden gespaltet. *l-Nicotin-d-bitartrat*, $C_{10}H_{14}N_2 . 2C_4H_6O_6 + 2H_2O$, Smp. 88 bis 89°. l-Nicotin-d-tartrat, $C_{10}H_{14}N_2 . C_4H_6O_6 + 2H_2O$, Smp. 68,5°. d-Nicotin-l-bitartrat, $C_{10}H_{14}N_2 . 2C_4H_6O_6 + 2H_2O$, Smp. 88 bis 89°. Bei der physiologischen Prüfung der beiden aktiven Nicotine ergab sich, daß die l-Base etwa doppelt so giftig ist wie die d-Base. *P.*

Amé Pictet, Pierre Crépieux und Arnold Rotschy[1]). Synthese des Nicotins[1]). — Inhaltlich gleich der vorher referierten Arbeit von Pictet und Rotschy. *P.*

James A. Emery. Bestimmung von Nicotin bei Gegenwart von Pyridin[2]). — Die Best. gründet sich darauf, daß *Pyridin* im Gegensatz zu *Nicotin* optisch-inaktiv ist. Der Gesamtgehalt des Ä.-Extraktes an flüchtigen Basen wird nach dem üblichen Verfahren bestimmt. Dann wird mit einer genau bestimmten etwa 1%igen Lsg. von reinem Nicotin im Polarimeter das Drehungsvermögen in Werten der Zuckerskala bestimmt und der 1° der Zuckerskala entsprechende Proz.-Gehalt an Nicotin berechnet. Dann wird das bei dem üblichen Verfahren erhaltene Destillat polarimetrisch mit demselben App. untersucht. Ist nur Nicotin zu bestimmen, so kann die Extraktion mit Ä. unterbleiben und direkt nach dem Versetzen mit Sodalsg. mit Wasserdampf destilliert werden. *P.*

Julius Tóth. Zur Bestimmung des Nicotins[3]). — Entgegen der Behauptung Pontags[4]) hält Vf. seine Methode der Nicotinbestimmung für brauchbar und gibt Vergleichsanalysen. *P.*

Julius Tóth. Apparat zur Bestimmung der Unterschiede, die sich beim Verbrennen — Verrauchen — der Tabake ergeben[5]). — Vf. teilt einen App. mit, mit Hilfe dessen man Zigaretten gleichmäßig verrauchen und so die relative Brennbarkeit der verschiedenen Tabakssorten vergleichen kann. Als „Brennzahl" bezeichnet Vf. das Produkt der zum Verrauchen nötigen Zeit (Sekunden) und Luftmenge (ccm). bezogen auf 1 mg Tabak. Die Analysen von 15 türkischen Tabaken werden mitgeteilt, doch konnten keine Beziehungen zwischen Zus. und Brennzahl gefunden werden. *P.*

H. Thoms. Versuche zur Entgiftung des Tabakrauches[6]). — Der Vf. zeigt, daß Eisenchloridwatte einen Teil der im Zigarrenrauch vorhandenen Blausäure, sowie 77,8 Proz. der Gesamtmenge von *Nicotin* oder dessen Spaltungsbasen, 66,1 Proz. NH_3 und allen H_2S zurückhält. *P.*

---

[1]) Arch. ph. nat. [4] **17**, 401—422. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1113—1119. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **7**, 151. — [4]) Daselbst **6**, 673. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1818—1822. — [6]) Chemikerzeit. **28**, 1—3.

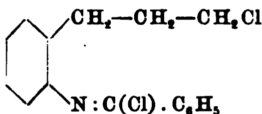
Richard Kissling. Beiträge zur Chemie des Tabaks [1]). — Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung der vom Vf. ausgearbeiteten Methoden der Tabakanalyse. *P.*

August Falk in Wien. Verfahren zur Verminderung des Nicotingehaltes gebrauchsfertiger Tabakfabrikate. [D. R.-P. Nr. 148914] [2]). — Zigarren, Zigaretten, Rauch- und Kautabake werden nach und nach auf 150 bis 195° erhitzt und die entstehenden, Nicotin, NH_3 und W. enthaltenden Dämpfe durch Kondensation entfernt. *Oett.*

Carl Reimann in Hamburg-Eilbeck. Verfahren zur Veränderung des Tabakgeschmackes. [D. R.-P. Nr. 155436] [3]). — Rohtabak oder Tabakfabrikate werden den Dämpfen eines Gemisches von Weinessig, Fruchtsaft und Campher ausgesetzt. *Oett.*

Piperidingruppe.

J. v. Braun. Über eine neue Methode zur Aufspaltung cyklischer Amine [4]). — Die vom Vf. angegebene Methode zur Entalkylierung sekundärer Amine [5]) mit PCl_5 läßt sich auch auf aromatische Acidylderivate cyklischer Amine anwenden. Sie führt entweder zu gechlorten *Imidchloriden*, $R_1 . C(Cl):NRCl$, und von diesen zu den Acidylderivaten primärer gechlorter Amine, $R_1 . CO . NH . R . Cl$, und zu diesen Aminen selbst, oder zu Dichloriden mit offener Kette, Cl.R.Cl. So entsteht aus *Benzoylpiperidin* je nach den Bedingungen *ε-Chloramylaminbenzimidchlorid* und *ε-Chloramylamin* selbst, $C_6H_5 . CO . N{<}\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH_2\end{matrix}{>}CH_2$ $\longrightarrow C_6H_5 . C(Cl){=}N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2Cl$, oder *Benzonitril* und *1,5-Dichlorpentan*. Das *Imidchlorid* konnte nicht rein erhalten werden. *Benzoyl-ε-chloramylamin*, $C_6H_5CO . NH(CH_2)_5Cl$, Smp. 66°, $Sdp._{12}$ 210 bis 220°. *ε-Chloramylamin*, $NH_2(CH_2)_5Cl$; Pt-Salz, $[Cl(CH_2)_5NH_2 . HCl]_2PtCl_4$, Smp. 210°. *1,5-Dichlorpentan*, $Cl . (CH_2)_5Cl$, $Sdp._{760}$ 176 bis 178°, $Sdp._{21}$ 78 bis 80°. *Benzylpiperidin*, Sdp. 245°, entsteht daraus durch Erwärmen mit Benzylamin. Aus *Benzoyltetrahydrochinolin* entsteht das *Imidchlorid*, $C_{16}H_{15}NCl_2$, von nebenstehender Formel, doch konnte nur das daraus entstehende *o-γ-Chlorpropylbenzanilid*, $Cl.CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4 . NH . CO . C_6H_5$, isoliert werden, Smp. 108°. Eine weitere Spaltung konnte hier nicht erzielt werden. *P.*

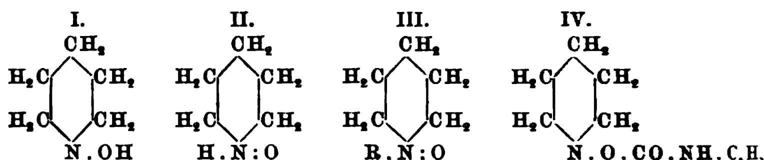


F. Haase und R. Wolffenstein. Zur Kenntnis der Hydroxylamine [6]). — Wolffenstein hat früher aus Piperidin und Wasserstoffsuperoxyd eine Verb., $C_5H_{11}ON$, erhalten, die er als *δ-Aminovaleraldehyd* ansprach. Wie sich nach späteren analogen Rkk. voraussehen ließ, hat sich die Verb. jetzt als ein Hydroxylaminderivat herausgestellt, das je nach den Bedingungen nach einer der beiden Formeln I und II reagiert. Beim Alkylieren entstehen nämlich dieselben Alkylverbb. der Formel III

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 775—776. — [2]) Patentbl. 25, 553. — [3]) Daselbst, S. 1726. — [4]) Ber. 37, 2915—2922. — [5]) Daselbst, S. 2812. — [6]) Daselbst S. 3228—3238.

wie bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Alkylpiperidine, d. h. Derivate der Formel II.



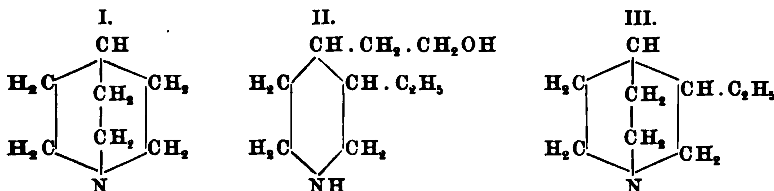
Mit Schwefelkohlenstoff entsteht unter Schwefelabscheidung dasselbe Dithiocarbonat wie aus Piperidin selbst. Diese Rk. geben alle tertiären Hydroxylamine. Andererseits entsteht mit Phenylisocyanat *Carbanilidopiperidinoxyd* (IV); hier reagiert die Verb. also nach Formel I. *Benzylpiperidin-N-oxyd*; Chlorhydrat, $C_{12}H_{18}ONCl$, Smp. 135°; Base, Smp. 14.; Au-Salz, Smp. 79°; Pikrat, Smp. 128°. *N-Methylpiperidin*; Jodmethylat, Smp. 185°; Au-Salz, Smp. 197 bis 201°; Pikrat, Smp. 148°; Pt-Salz Smp. 195 bis 196°. *Methylpiperidin-N-oxyd*; Jodhydrat, $C_6H_{14}ONJ$; Pt-Salz, Smp. 188°; Pikrat, $C_{12}H_{18}O_8N_4$, Smp. 176 bis 178°. *β-Diäthylhydroxylamin*, Sdp.$_{15}$ 51 bis 54°. *Diäthylamindiäthyldithiocarbamat*, $(C_2H_5)_2N.CS.SH$, $NH(C_2H_5)_2$, Smp. 83°. *β-Dibenzylhydroxylamin*, $(C_7H_7)_2NOH$, Smp. 124°. *Dibenzylamindibenzyldithiocarbamat*, $(C_7H_7)_2N.CS.SH$, $NH(C_7H_7)_2$, Smp. 82,5°. *Carbanilidopiperidin-N-oxyd* (IV), $C_{12}H_{16}O_2N_2$, Smp. 105 bis 106°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_5H_{10}NOC(:NNHC_6H_4NO_2)NHC_6H_5$, Smp. 211°. *Carbanilidodibenzylhydroxylamin*, $(C_7H_7)_2NOCONHC_6H_5$, Smp. 117°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $(C_7H_7)_2NOC(:NNHC_6H_4NO_2)NHC_6H_5$, Smp. 209°. *Acetyl-p-nitrophenylhydrazin*, $C_8H_9O_3N_3$, Smp. 207°. *P.*

Bouchetal de la Roche. Über Piperidinharnstoffe [1]). — Die symmetrischen Harnstoffe liefern, mit Piperidin im Einschlußrohr auf 170° erhitzt, folgende gemischte Harnstoffe. *Piperylharnstoff*, $NH_2.CO.NC_5H_{10}$, farblose Nadeln aus Bzl., Smp. 93°. *Piperyl-m-chlorphenylharnstoff*, $ClC_6H_4NH.CO.NC_5H_{10}$, farblose Blättchen aus verd. A. Smp. 149,5°, wl. in Bzl., l. in A. *Piperyl-p-chlorphenylharnstoff*, farblose Nadeln, Smp. 173 bis 174°, l. in heißem A., wl. in Bzl. *Piperyl-m-bromphenylharnstoff*, $BrC_6H_4NH.CO.NC_5H_{10}$, farblose Blättchen, Smp. 157°, l. in A., wl. in Ligroin. *Piperyl-p-bromphenylharnstoff*, farblose Blättchen. Smp. 188°, l. in A. und Eisessig. *Piperyl-1,2,5-nitrotoluylharnstoff*, $NO_2(CH_3)C_6H_3NHCONC_5H_{10}$, gelbliche Nadeln, Smp. 152°, ll. in sd. A. Leitet man Chlor in eine Lsg. von Piperylphenylharnstoff in A., so entsteht *Piperyltrichlorphenylharnstoff*, $Cl_3C_6H_2NHCONC_5H_{10}$, Nadeln. die bei 275 bis 280° sublimieren, wl. in A. Analog entsteht *Piperyltribromphenylharnstoff*, $Br_3C_6H_2NHCONHC_5H_{10}$, Nadeln, die bei 260° sublimieren, unl. in A. Erhitzt man die gemischten Harnstoffe mit konz. H_2SO_4, so entstehen Piperidinsulfat und Aminosulfosäuren, mit HNO_3 unter Zerstörung des Piperidins Nitroverbb. *P.*

Wilhelm Koenigs. Über β-Äthylchinuklidin [2]). — Als *Chinuklidin* bezeichnet Vf. den Kern von der Formel I, der wahrscheinlich in den Chinaalkaloiden vorkommt. Vf. erhält aus γ-Methyl-β-äthylpyridin

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 21—24; vgl. JB. f. 1903, S. 1717 f. — [2]) Ber. 37, 3244—3252.

(**β**-Collidin) mit Formaldehyd *γ-Monomethylolmethyl-β-äthylpyridin*, das er zu dem entsprechenden *Methylolhexahydrocollidin* (II) red. Ersetzt man in diesem das Hydroxyl durch Jod, so entsteht durch „innere Alkylierung" das Jodhydrat des *β-Äthylchinuklidins* (III). Ein optisch-aktives β-Äthylchinuklidin entsteht anscheinend aus Cincholoipon, durch Reduktion des Esters zum Methylolhexahydro-β-collidin, Überführung in das Jodhydrat, $C_9H_{18}JN.HJ$ (Smp. 138 bis 139°), und Stehenlassen der freien Base, $C_9H_{18}JN$.



β-Äthylchinuklidin, $C_9H_{17}N$ (III), Sdp.$_{720}$ 190 bis 192°; Chlorhydrat, $C_9H_{17}N.HCl$, Smp. 208 bis 211°; Au-Salz, $C_9H_{17}N.HAuCl_4$, Smp. 176 bis 178°; Pt-Salz, Smp. 221 bis 230°; $HgCl_2$-Doppelsalz; Jodhydrat, Smp. 233°; Pikrat, Smp. 153 bis 154,5°. *Chlormethylat*, $C_{10}H_{20}NCl$; Au-Salz, Smp. 187°; Pt-Salz, $(C_{10}H_{20}NCl)_2PtCl_4$, Smp. 265°. *Aktives* ***β-Äthylchinuklidin***, $C_9H_{17}N$; Chlorhydrat, Smp. 210 bis 212°; Pt-Salz, Smp. 223°; Au-Salz, Smp. 176 bis 177°; Pikrat, Smp. 153 bis 155°. *P.*

M. Scholtz. Isomere Coniniumjodide [1]). — Vf. versucht, Substanzen mit einem optisch-aktiven Stickstoffatom durch Kombination mit Verbb. des asymm. Kohlenstoffs zu erhalten. Eine optisch-aktive tertiäre Base, d. h. eine solche, die einen asymm. Kohlenstoff enthält, sollte durch Addition von Halogenalkyl zwei stereoisomere Verbb. geben. Tatsächlich erhielt Vf. in allen Fällen, wo die fünf am Stickstoff stehenden Komplexe verschieden waren, aus N-alkyliertem Coniin zwei verschiedene Coniniumjodide, doch ist deren Unterschied im Drehungsvermögen so gering, daß nicht bestimmt auf optische Isomerie geschlossen werden kann. Die Isomerie scheint nur aufzutreten, wenn im Ring ein o-Substituent zum Stickstoff vorhanden ist. Die Isomeren konnten nicht direkt ineinander übergeführt werden, doch liefern beide zum Teil identische Salze. Die Isomerie ist unabhängig von der Reihenfolge der Einführung der Radikale. Zwei *isomere Äthylbenzylconiniumjodide*, $C_8H_{16}.N(C_2H_5)(C_7H_7)J$; α-Jodid, Smp. 179°; β-Jodid, Smp. 208°; Chloroplatinate, $(C_{17}H_{28}N)_2PtCl_6$; α-Salz, Smp. 195°; β-Salz, Smp. 218°. *N-Benzylconiin*, $C_8H_{16}NC_7H_7$, Sdp. 296°. *N-Isoamylconiin*, $C_{13}H_{27}N$, Sdp. 238 bis 240°. Zwei *isomere Isoamylbenzylconiniumjodide*, $C_{20}H_{34}NJ$; α-Jodid, Smp. 169°; β-Jodid, Smp. 185°; Chloroplatinate, $(C_{20}H_{34}N)_2PtCl_6$; α-Salz, Smp. 188°; β-Salz, Smp. 199°; Pikrat, α- und β-Salz identisch, Smp. 129°. *Benzylmethylconiniumjodide*, $C_{16}H_{26}NJ$; α-Jodid, Smp. 187°; β-Jodid, Smp. 215°. *Essigsäuremethylesterbenzylconiniumjodide*, $C_8H_{16}.N(C_7H_7)(CH_2COOCH_3)J$; α-Jodid, Smp. 103°; β-Jodid, Smp. 146°. *Coniin-N-essigsäuremethylester*, $C_8H_{16}N.CH_2COOCH_3$, Sdp. 244 bis 245°. *Dibenzylconiniumjodid*, $C_8H_{16}N(C_7H_7)J$, Smp. 176°. *P.*

---

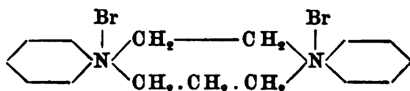
[1]) Ber. 37, 3627—3638.

Charles Mayer. Kondensation der Imine mit den α-Äthylenketonen[1]). — Durch Kondensation von Aceton mit Benzylidenanilin entsteht leicht *symm. Triphenylpiperidon*, $C_{23}H_{21}ON$, farblose Nadeln, Smp. 205°. Dasselbe entsteht aus Benzylidenaceton und Benzylidenanilin. *Oxim*, Kristalle vom Smp. 220 bis 221°. Bei der Dest. über Zinkstaub entstehen farblose Nadeln vom Smp. 106 bis 107°. Auch mit aliphatischen Aldehyden und anderen Ketonen reagieren die Imine. *P.*

Hermann Hildebrandt. Pharmakologische Studien über synthetisch hergestellte Basen aus der Pyridinreihe[2]). — Aus Thymolquecksilberchlorid, Piperidin und Formaldehyd entsteht bei 100° ein *Methylenpiperidid des Thymolquecksilberchlorids*, Smp. 95°. Aus p-Thymolalkohol, Piperidin und Formaldehyd: *Thymolalkoholpiperidid*, $C_{17}H_{25}ON + H_2O$, Smp. 140°. Chloroplatinat, $(C_{17}H_{25}ON)_2PtCl_4 + H_2O$, liefert beim Verfüttern im Harn eine *Glucuronsäureverb.*, $C_{23}H_{31}O_8N + 2\,H_2O$, die mit H_2SO_4 *o-Thymotinpiperidid*, $C_{16}H_{25}ON$, gibt, Smp. 141°. Dies liefert beim Verfüttern ein Prod., das bei der Spaltung ein *Methyl-o-thymotinpiperidid*, $C_{17}H_{27}ON$, bildet, Smp. 144°. Beim Verfüttern von p-Thymolalkohol oder p-Thymotinaldehyd entsteht *Dichlorthymotinglucuronsäureanhydrid*, $C_{17}H_{18}O_8Cl_2$, Smp. 80°. *p-Bromthymotinpiperidid*, aus p-Bromthymol, Formaldehyd und Piperidin, Smp. 59°. *o-Bromthymotinpiperidid*, $C_{16}H_{24}ONBr$, Smp. 76°. *Thymotin-α-methylpiperidid*, $C_{17}H_{27}ON$, aus α-Methylpiperidin, Smp. 118°. *Carvacryl-α-methylpiperidid*, Smp. 151°; Chloroplatinat, $(C_{17}H_{27}ONHCl)_2PtCl_4$. Die beim Verfüttern des Thymotin-α-methylpiperidids auftretende Glucuronsäure liefert ein *Spaltungsprod.*, $C_{18}H_{29}ON$, Smp. 116°. *Thymotincopellidid*, aus Copellidin, Smp. 115°. Diese neuen und einige ältere Piperidinverbb. wurden physiologisch untersucht. *P.*

A. Ladenburg. Reindarstellung des Isostilbazolins[3]). — Als Isostilbazolin bezeichnet Vf. die aus dem l-Stilbazolin erhaltene dritte Base[4]). Zur Reindarst. wurde Stilbazolin-d-bitartrat kristallisiert, wobei das d-Stilbazolin in der Mutterlauge bleibt. Die aus dem kristallisierten Tartrat erhaltene Base wird in das l-Tartrat verwandelt. Nun kristallisiert Isostilbazolintartrat zuerst aus, während l-Stilbazolin in der Mutterlauge bleibt. *Isostilbazolin*, $C_{13}H_{19}N$, $Sdp._{30}$ 167°, $[\alpha]_D = -5{,}8°$; l-Tartrat, Smp. 214 bis 215°; l-Bitartrat, Smp. 76 bis 78°; Chlorhydrat, Smp. 150 bis 151°; Au-Salz, Smp. 117 bis 118°. *l-Stilbazolin*, $[\alpha]_D = -11{,}5°$; l-Tartrat, $(C_{13}H_{19}N)_2C_4H_6O_6$, Smp. 211 bis 212°, l-Bitartrat; Chlorhydrat, Smp. 149 bis 150°; Au-Salz, Smp. 116 bis 117°. *d-Stilbazolin*, $[\alpha]_D = +12{,}16°$. *P.*

Ossian Aschan. Über das fünfwertige Stickstoffatom[5]). — Durch Addition von Trimethylenbromid an Äthylendipiperidid, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.NC_5H_{10}$, und von Äthylenbromid an Trimethylendipiperidid, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.CH_2.NC_5H_{10}$, entstehen zwei stereoisomere Verbb. nebenstehender Konstitution, die sich durch Campher-



[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 985—987. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 249—289; Ber. 37, 4456—4459. — [3]) Ber. 37, 3688—3692. — [4]) Ber. 36, 3694; JB. f. 1903, S. 1721. — [5]) Chem. News 90, 192.

sulfonsäure nicht in optisch-aktive Verbb. zerlegen lassen. Beide Verbb. scheinen daher symmetrische Konfiguration zu besitzen. Dies bestätigt die früher vom Vf. [1]) geäußerte Ansicht über die Lage der Valenzrichtungen. Läßt man die beiden Dibromide in absolutem Methylalkohol mit Silber-d-bromcamphersulfonat reagieren, so entstehen zwei ausgezeichnet kristallisierende *Äthylentrimethylendipiperidid-d-bromcamphersulfonate*, die in Fraktionen kristallisiert wurden, aber stets nur optisch-inaktive Jodide lieferten. Auch dies bestätigt die früher geäußerte Ansicht. *P.*

Chinolingruppe.

B. M. Margosches. Einiges über die Skraupsche Chinolinsynthese und ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden, bzw. Salzen der seltenen Erden [2]). — Vf. hat gefunden, daß man die Ausbeute der Skraupschen Synthese durch Zusatz von Metallsalzen erhöhen kann. Zusatz von Ceroxyd oder -sulfat unter Fortlassung des Nitrobenzols ergab vorläufig keine guten Resultate. *P.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 154448] [3]). — Die Salze von im Pyridinkern keine Methylgruppe besitzenden Chinoliniumbasen werden in alkoh. Lsg. mit Alkalien behandelt. *Oett.*

A. Wolff und R. Wolffenstein. Quantitative Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in organischen Persulfaten [4]). — In organischen Persulfaten (z. B. des Chinolins, Chinaldins, Acridins und Chinins) läßt sich der wirksame Sauerstoff nicht durch Erwärmen mit Mohrschem Salz und Zurücktitrieren des letzteren bestimmen, dagegen gibt folgende Methode gute Resultate. Man versetzt mit einer kalt gesättigten SO_2-Lsg., die $BaCl_2$ gelöst enthält, und erwärmt. Die Säure $H_2S_2O_8$ wird durch das SO_2 zu H_2SO_4 red. und letztere gefällt. $^1/_3$ des erhaltenen $BaSO_4$ entspricht dem wirksamen Sauerstoff des Persulfats. *P.*

Franz Sachs und Ludwig Sachs. Das Verhalten tertiärer Amine gegen magnesiumorganische Verbindungen [5]). — Tertiäre Amine, wie Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin, bilden mit magnesiumorganischen Verbb. additionelle Verbb. von je 1 Mol. der beiden Komponenten. Dieselben sind meist unl. in Ä., und hierdurch wird das Eintreten einer weiteren Rk. verhindert. Durch W. oder Säuren werden sie wieder gespalten. *Chinolinphenylmagnesiumbromid*, $C_{15}H_{12}NMgBr$. *Chinolinäthylmagnesiumbromid*, $C_{11}H_{12}NMgBr$. *P.*

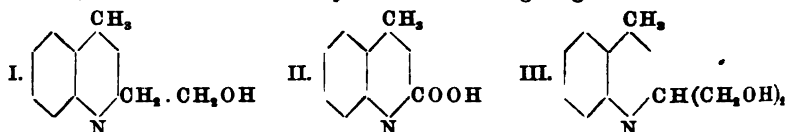
Edward Bartow und Elmer V. McCollum. Synthesen von Chinolinderivaten [6]). — Vff. haben folgende Verbb. neu dargestellt. *p-Toluchinolin (6-Methylchinolin)*, $C_9H_6N.CH_3$, aus p-Toluidin, Glycerin, H_2SO_4 und As_2O_5, Sdp. 258°. *o-Nitro-p-toluchinolin (8-Nitro-6-methylchinolin)*, $C_9H_5N.NO_2.CH_3$, entsteht anolog aus m-Nitro-p-toluidin,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 46, 293; JB. f. 1903, S. 1718. — [2]) J. pr. Chem. [2] 70, 129—136. — [3]) Patentbl. 25, 1659. — [4]) Ber. 37, 3213—3214. — [5]) Daselbst, S. 3088—3092. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 700—705.

hellgelbe Nadeln, Smp. 122°. *o-Nitro-p-methylchinaldin (8-Nitro-2,6-dimethylchinolin)*, $C_9H_4N.NO_2(CH_3)_2$, aus m-Nitro-p-toluidin, Aldehyd und konz. HCl, orangefarbige Nadeln aus A., Smp. 114°, unl. in W., l. in A.; Chlorhydrat, grauer Niederschlag in äth. Lsg. *p-Chlorchinaldin (6-Chlor-2-methylchinolin)*, $C_9H_5N.Cl.CH_3$, aus p-Chloranilin, Aldehyd und konz. HCl, weiße Blättchen, Smp. 91°; Chlorhydrat, weißes Pulver. *m- (oder α-)Chlorchinaldin (5-* oder *7-Chlor-2-methylchinolin)*, $C_9H_5N.Cl.CH_3$, entsteht analog aus m-Chloranilin, Smp. 78°. *o-Chlorchinaldin (8-Chlor-2-methylchinolin)*, aus o-Chloranilin, weiße Kristalle, Smp. 64°. *p-Bromchinaldin (6-Brom-2-methylchinolin)*, $C_9H_5.Br.CH_3$, weiße Kristalle, Smp. 96 bis 97°. *P.*

Wilhelm Koenigs und Alfred Mengel. Über einige Derivate des $\alpha\gamma$-Dimethylchinolins und des $\alpha\gamma\alpha'$-Trimethylpyridins [1]). — Nur die in α- oder γ-Stellung alkylierten Pyridine und Chinoline besitzen die Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu kondensieren. Für das α-Methylchinolin hat Koenigs früher nachgewiesen, daß es sich mit 3 Moll. Formaldehyd kondensiert, während die Kondensation beim γ-Methylchinolin nur mit 2 Moll. Formaldehyd vor sich geht. Die Vff. untersuchen nun Pyridin- und Chinolinbasen, welche gleichzeitig in α- und in γ-Stellung alkyliert sind. Kondensiert man *αγ-Dimethylchinolin* mit 1 Mol. Formaldehyd, so entsteht *α-Äthanollepidin* (I), das bei der Oxydation *γ-Methylchinolin-α-carbonsäure* (II) liefert, während durch direkte Oxydation des αγ-Dimethylchinolins *α-Methylchinolin-γ-carbonsäure (Aniluvitoninsäure)* entsteht. In ähnlicher Weise kann man auch *γ-Methyl-β-äthylpyridin* nach verschiedenen Richtungen oxydieren und *Chinaldin* oder *Lepidin* in *Chinaldinsäure* oder *Cinchoninsäure* überführen, was durch direkte Oxydation schlecht gelingt.

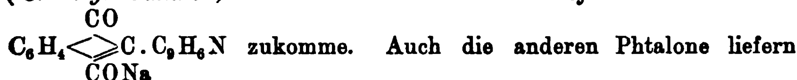


Das *α-Äthanollepidin (Monomethylol-αγ-dimethylchinolin)* reagiert noch mit einem zweiten Mol. Formaldehyd, das ebenfalls mit der α-Methylgruppe kondensiert wird (III), da das Prod. bei der Oxydation ebenfalls γ-Methylchinolin-α-carbonsäure liefert. Auch bei der Kondensation des αγ-Dimethylchinolins mit Phtalsäureanhydrid reagiert die α-Methylgruppe. Die γ-Methylchinolin-α-carbonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Lepidin, das auf diese Weise am bequemsten gewonnen wird. Die analoge Synthese des *p-Methoxylepidins*, das wegen seines Zusammenhangs mit dem Chinin wichtig ist, verläuft unbefriedigend. Das früher nur als Öl bekannte *Acetylacetonanilid* wurde rein erhalten, Smp. 51 bis 53°, $Sdp._{715}$ 279 bis 281°. *αγ-Dimethylchinolin*, $Sdp._{715}$ 261 bis 263°. *α-Äthanollepidin* (I), $C_{12}H_{13}ON$, Smp. 91 bis 92°; Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}ON.HCl$, Smp. 193 bis 194°; Pt-Salz, $(C_{12}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$, Smp. 210 bis 211° unter Zers.; Pikrat, Smp. 164 bis 166°. *Lepidin-α-carbonsäure* (II), $C_{11}H_9O_2N$; Pt-Salz, $(C_{11}H_9O_2N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, Smp. 210 bis 211° unter Zers. *α-Dimethylolmethyl-*

[1]) Ber. 37, 1322—1337.

lepidin, $C_{13}H_{15}O_2N$ (III), Smp. 140°; Chlorhydrat, $C_{13}H_{15}O_2N, HCl$, Smp. 194°; Pt-Salz, $(C_{13}H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, Smp. 172° unter Zers. *Chloral-αγ-dimethylchinolin*, $CCl_3.CH(OH).CH_2.C_9H_5N(CH)_3$, Smp. 126°; Chlorhydrat, Smp. 154°. *Lepidinacrylsäure*, $CH_3.C_9H_5N.CH:CH.COOH$, Smp. 214°; Pt-Salz, $(C_{13}H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$, Smp. über 300°. *αγ-Dimethylchinolinphtalon*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(:CH.C_9H_5N.CH_3)\\CO\end{matrix}>O$, Smp. 237°. *Acetylaceton-p-anisidid*, $CH_3.CO.CH_2.C(:NC_6H_4OCH_3).CH_3$, Smp. 49°, Sdp.$_{15}$ 195°. *p-Methoxy-αγ-dimethylchinolin*, $C_{12}H_{13}ON$ ($+ 2H_2O$), Smp. 92°; Pikrat, Smp. 221°; Pt-Salz, $(C_{12}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$, Smp. 241°; Sulfat, Smp. 242°; Chromat, Zers. bei 188°. *p-Methoxy-αγ-dimethylchinolinphtalon*, $C_{20}H_{15}O_3N$, Smp. 272°. *Chloralcollidin*, $(CH_3)_2C_5H_2N.CH_2.CH(OH).CCl_3$, Smp. 139,5°. *Lutidintricarbonsäure* verkohlt bei der CO_2-Abspaltung durch einfaches Erhitzen. Beim Kochen mit Isovaleriansäure oder Phenol liefert sie dagegen *Lutidin-ββ-dicarbonsäure*, $C_5HN(CH_3)_2(COOH)_2$, Smp. 256°. Aus dieser entsteht beim Erhitzen mit Silberpulver *αγ-Dimethylpyridin*. Aus Collidin-ββ-dicarbonsäure entsteht bei gleicher Behandlung *Collidin-β-carbonsäure*, $(CH_3)_3C_5HN.COOH$, Smp. 153 bis 155°; Pt-Salz, $(C_9H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$, Smp. 202° unter Zers. *P.*

A. Eibner und H. Merkel. Zur Konstitution des Chinophtalons: Über die Alkaliverbindungen desselben und seines Isomeren [1]. — Aus *Chinophtalon* und Natriumäthylat entsteht leicht die Na-Verb. des Chinophtalons, $NaC_{18}H_{10}O_2N$, und analog die K-Verb. Diese Salze werden durch W. oder absoluten Methylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, sie können daher nicht durch Aufspaltung eines Lactonringes entstanden sein, wie die Fluoresceïnsalze. Beim Schmelzen des Chinophtalons mit Kali entsteht auch zuerst obige K-Verb. und dann, ohne intermediäre Bildung einer Ketosäure, Chinaldin. *Isochinophtalon* liefert mit Natriumäthylat dieselbe Na-Verb. wie Chinophtalon. Aus der Analogie dieser Umwandlung mit dem Übergang der Phtalidderivate in *Indandione* schließen die Vff., daß das Isochinophtalon *Chinaldylenphtalid* und Chinophtalon das entsprechende Indandion (*Chinolylindandion*) sei und daß der Na-Verb. die symmetrische Formel



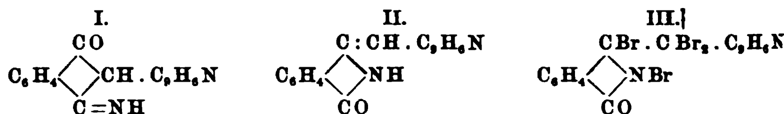
$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CONa\end{matrix}>C.C_9H_6N$ zukomme. Auch die anderen Phtalone liefern analoge Alkaliverbb. *P.*

A. Eibner und K. Hofmann. Zur Kenntnis der Isochinophtalone [2]. — *Isochinophtalon* löst sich im Gegensatz zu den Chinophtalonen unter Bildung einer *Säure*, $C_{18}H_{13}O_3N$, in sd. wäss. Alkali. Diese Säure sprechen die Vff. als *Chinolylacetophenon-o-carbonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2.C_9H_6N\\COOH\end{matrix}$, an, Smp. 155° unter Zers. *Oxim*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$, Smp. 145°. Mit Phenylhydrazin entsteht das *Phtalazon*, $C_{24}H_{17}ON_3$, Smp. 102 bis 105°. *Isonitrosoverb.*, $C_{18}H_{12}O_4N_2$, Smp. 205°. Mit Diazoniumchlorid entsteht *Chinolylformazyl*, $C_{22}H_{17}N_5$. Durch Erhitzen über den Smp. oder mit konz. H_2SO_4 bildet die Chinolylacetophenon-o-carbonsäure *Chinophtalon*.

[1] Ber. 37, 3006—3011. — [2] Daselbst, S. 3011—3018.

Diese Rkk. beweisen für das Chinophtalon die symmetrische Konstitution: $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH.C_9H_6N$. Erhitzt man die Homologen des Chinaldins mit Phtalsäureanhydrid, so entstehen homologe Isochinophtalone. *o-Methylisochinophtalon*, $C_{19}H_{13}O_2N$, Smp. 235°; *p-Methylisochinophtalon*, $C_{19}H_{13}O_2N$, Smp. 237°; *o-p-Dimethylisochinophtalon*, $C_{20}H_{15}O_2N$, Smp. 231°; *o-p-ana-Trimethylisochinophtalon*, $C_{21}H_{17}O_2N$, Smp. 236°; *β-Naphtoisochinophtalon*, Smp. 273°. Mit Natriumalkoholat gehen diese Isochinophtalone in die Chinophtalone über, die mit Alkalien die entsprechenden Ketosäuren liefern. *P.*

A. Eibner und K. Hofmann. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Chinophtalone, Isochinophtalone und Chinophtaline [1]). — Die Ketonnatur des Chinophtalons läßt sich dadurch nachweisen, daß man, wenn auch nur indirekt, über die Anilverb. ein *Monophenylhydrazon des Chinophtalons*, $C_{24}H_{17}ON_3$, erhält, Smp. 206°, während auf keine Weise Verbb. erhalten werden konnten, welche für das Vorhandensein zweier Ketogruppen sprechen. Aus Isochinophtalon und Brom entsteht je nach der Menge des letzteren ein zersetzliches Perbromid oder *Monobromisochinophtalon*, $C_{18}H_{10}O_2NBr$, Smp. 275°. *α-Chinophtalin* muß die Konstitution I besitzen, während *β-Chinophtalin* der Formel II entspricht.



Letzteres liefert nämlich mit Brom ein Perbromid und ein farbloses *Tetrabromid*, $C_{18}H_{10}ON_2Br_4$, Smp. 78°, welches, da es kein Perbromid ist, nur die Konstitution III haben kann. Zum Schluß schlagen die Vff. noch geeignete Benennungen für die besprochenen Verbb. vor, und zwar für das Isochinophtalon und seine Homologen die Bezeichnung „*Chinophtalide*“, für die Ammoniakderivate derselben „*Chinophtalidine*“, für die der Chinophtalone „*Chinophtaline*“ oder „*s- und as-Chinophtalone* bzw. *Chinophtaline*“. *P.*

A. Eibner. Mechanismus und Grenzen der Phtalonreaktion [2]). — Der Prozeß der Chinophtalonschmelze aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin verläuft wahrscheinlich in 4 Phasen: 1. Bildung eines alkinartigen Additionsprod. (I), 2. Übergang in das asymmetrische Chinophtalon, 3. Bildung von Chinolylacetophenoncarbonsäure (II), 4. Übergang in das symmetrische Chinophtalon.



Die Chinophtalonrk. geben nur solche Chinolinhomologen, die in *α*-Stellung im Pyridin eine Methylgruppe enthalten, also weder *α*-Äthylchinolin noch *γ*-Methylchinolin. Ob das von Bamberger aus m-Methylbenzimidazol erhaltene Phtalon ein echtes Phtalon ist, ist noch unsicher. Ein solches entsteht dagegen aus Methylphtalazin. Die Verb. aus

---

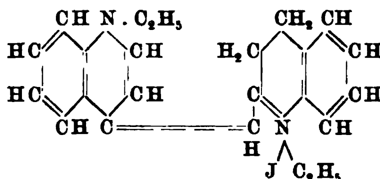
[1]) Ber. 37, 3018—3023. — [2]) Daselbst, S. 3605—3612.

α-Methylindol und Phtalsäureanhydrid von Renz[1]) ist wahrscheinlich ein Phtaleïn. Auch von nicht ringförmigen Verbb. sind Phtalone bekannt, so aus Nitromethan und Phtalsäureanhydrid. Auch aus Naphtalsäureanhydrid lassen sich Phtalone darstellen, so mit Chinaldin das *Chinonaphtalon*, $C_{22}H_{13}O_2N$, Smp. 256°. Ebenso sind die Anhydride aliphatischer Dicarbonsäuren zur Phtalonbildung befähigt[2]). *P.*

A. Eibner. Zur Kenntnis des Chinophtalons[3]). — Vf. gibt eine Übersicht der Chinophtalon-Literatur. Neues experimentelles Material enthält die Arbeit nicht. *P.*

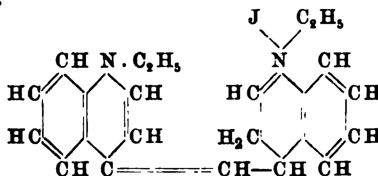
C. L. Reimer. Zur Geschichte des Chinophtalons[4]). — Vf. macht im Hinweis auf die Litteraturzusammenstellung von Eibner[5]) die Priorität seiner Entdeckung der *Chinophtalonfarbstoffe* geltend. *P.*

A. Miethe und G. Book. Über die Konstitution der Cyaninfarbstoffe[6]). — Die Bildung des *Äthylrots (Diäthylisocyanins)*, $C_{23}H_{25}N_2J$, erfolgt am besten aus 2 Moll. Chinolinäthyljodid und 1 Mol. Chinaldinäthyljodid mit 2 Moll. KOH. Die Vff. nehmen an, daß zunächst aus Chinolinäthyljodid eine Base, $C_9H_7N(C_2H_5)(OH)$, und aus dieser N-Äthyl-γ-chinolon entsteht. Hierbei tritt Wasserstoff auf, durch den Chinaldinäthyljodid zu Dihydrochinaldinäthyljodid red. wird. Aus letzterem und dem N-Äthyl-γ-chinolin entsteht das Äthylrot dann durch Kondensation. Dasselbe hätte demnach folgende Formel:



Äthylrotdijodid, $C_{23}H_{25}N_2J_3$, besitzt keinen Perjodidcharakter. *Diäthylisocyaninnitrat*, $C_{23}H_{25}N_2NO_3$. Der aus Chinaldinäthyljodid allein mit KOH entstehende *Cyaninfarbstoff*, $C_{24}H_{27}N_2J$, zeigt andere spektrale und photochemische Eigenschaften. *P.*

A. Miethe und G. Book. Über die Konstitution der Cyaninfarbstoffe[7]). — Die Vff. untersuchen im Anschluß an die vorstehende Arbeit auch die wahren Cyaninfarbstoffe aus Chinolin- und Lepidinalkyljodid. *Lepidinäthyljodid*, $C_{12}H_{14}NJ$, Smp. 142°. Aus dieser Verb. und Chinolinäthyljodid entsteht *Diäthylcyanin*, dem die Vff. folgende Konstitution zuerteilen und dessen Bildung sie analog erklären wie im vorstehenden Referat.



[1]) Ber. 37, 1221. — [2]) Eibner und Lange, Ann. Chem. 315, 354 (1901). — [3]) Chemikerzeit. 28, 1206. — [4]) Daselbst, S. 1237. — [5]) Siehe vorstehendes Referat. — [6]) Ber. 37, 2008—2022. — [7]) Daselbst, S. 2821—2824.

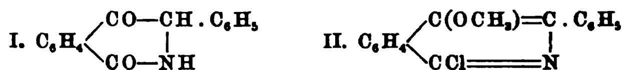
Das *Dijoddiäthylcyanin* ist kein Perjodid. Es hat demnach die Konstitution $(C_2H_5)NC_9H_6J.CHJ.C_9H_7N(C_2H_5J)$. *P.*

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe. [D. R.-P. Nr. 155 541][1]). — Im Pyridinkern methylierte *Chinolinalkylhaloide* (Chinaldin-, Lepidin-, Dimethylchinolinalkylhaloide) werden für sich allein oder in Gemischen miteinander oder mit Chinonalkylhaloiden in alkalischer Lsg. oxydiert. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung panchromatischer Platten oder Halogensilberemulsionen von besonders großer Rotempfindlichkeit. [D. R.-P. Nr. 154 475][2]). — Zur Sensibilisierung von photographischen Platten oder Halogensilberemulsionen verwendet man die Lsgg. solcher Farbstoffe der *Chinaldicyanin*-Reihe, welche im aromatischen Kern durch Cl, Br, CH_3, OCH_3 oder OC_2H_5 substituiert sind. *Sd.*

Helfritz. Vioform, Loretin und andere Chinolinderivate in ihren Beziehungen zu den Verbandstoffen[3]). — Vf. bespricht Darst. und Eigenschaften von *Chinolintartrat*, *Diaphtol* (Chinaseptol oder Oxychinolinsulfosäure), *Loretin* (Jodoxychinolinsulfosäure), *Chinosol* (oxychinolinsulfosaures Kalium), *Argentol* (oxychinolinsulfosaures Silber), *Diaphterin* (Oxychinolinsulfophenylat) und *Vioform* (Jodchloroxychinolin). Bei der quantitativen Prüfung der genannten Oxychinolinderivate, wie sie in den Verbandstoffen vorkommen, ermittelt man beim Chinosol, Diaphtol und Diaphterin das Oxychinolin nach der Methode von Stiehl oder derjenigen von Vulpius. Beim Argentol bestimmt man Ag, beim Loretin das Jod und beim Vioform das Chlor und das Jod. *Tr.*

Arthur Ulrich. Zur Kenntnis des 4-Oxyisocarbostyrils[4]). — Sowohl durch Reduktion von *Nitrobenzalphtalid* als auch bei Einw. von KOH auf *β-Dichlor-α-desoxybenzoin-o-carbonsäureamid* ist früher eine *Verb.* $C_{15}H_{11}O_2N$ erhalten worden, die Vf. jetzt als *3-Phenyl-4-oxyisocarbostyril* erkannt hat. Sie entsteht bequemer aus dem Phtaliminoderivat des α-Aminophenylessigsäuremethylesters durch Umlagerung. Die Verb. hat die Formel I oder eine damit tautomere Formel.



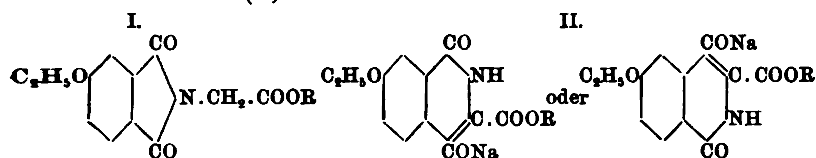
Man kann aus der Verb. einen Methyläther erhalten, der einer Enolform der angegebenen Formel entspricht. Derselbe liefert mit $POCl_3$ eine Verb. $C_{16}H_{12}ONCl$, die die Formel II haben muß *(3-Phenyl-4-methoxy-1-chlorisochinolin)*, und die sich durch Verseifung in 3-Phenyl-4-oxyisocarbostyril zurückverwandeln läßt. Analoge Rkk. liefert auch *3-Äthyl-4-oxyisocarbostyril*. *Phtalimino-iso-valerian-* und *iso-capronsäure* liefern ebenfalls Isocarbostyrilderivate. *α-Aminophenylessigsäure (Phenylglycin)* entsteht am bequemsten aus Benzaldehydcyanhydrin. *Phtalylphenylglycin*, $C_{16}H_{11}O_4N$, Smp. 168°. *Methylester*, $C_{17}H_{13}O_4N$, Smp. 99°. *3-Phenyl-4-oxyisocarbostyril* (I), Smp. 255 bis 257°. Na-Salz. *Aminophenylessigphtaloylsäure*, $HOOC.C_6H_4.CO.NH.CHC_6H_5.COOH$, Smp.

---

[1]) Patentbl. **25**, 1747. — [2]) Daselbst, S. 1517. — [3]) Apoth.-Zeitg. **19**. 917—919, 928—930. — [4]) Ber. **37**, 1685—1696.

162 bis 163°. *3-Phenyl-4-methoxyisocarbostyril*, $C_{16}H_{13}O_2N$, Smp. 240°. *3-Phenyl-4-methoxy-1-chlorisocarbostyril* (II), Smp. 103,5°. *3-Phenyl-4-äthoxyisocarbostyril*, $C_{17}H_{15}O_2N$, Smp. 183°. *3-Phenyl-4-äthoxy-1-chlorisocarbostyril*, $C_{17}H_{14}ONCl$, Smp. 83°. *3-Phenyl-4-oxy-1-chlorisochinolin*, $C_{15}H_{10}ONCl$, Smp. 119°. *3-Phenylisocarbostyril*, $C_{15}H_{11}ON$, Smp. 136°. *3-Äthyl-4-methoxyisocarbostyril*, $C_{12}H_{13}O_2N$, Smp. 160 bis 160,5°. *3-Äthyl-4-methoxy-1-chlorisocarbostyril*, $C_{12}H_{12}ONCl$, Smp. 55,5°. *3-Äthyl-4-oxy-1-chlorisochinolin*, $C_{11}H_{10}ONCl$, Smp. 124 bis 125°. *α-Phtaliminoisovaleriansäureäthylester*, $C_{15}H_{17}O_4N$, Sdp.$_{762}$ 332 bis 337°. *3-Isopropyl-4-oxyisocarbostyril*, $C_{12}H_{13}O_2N$, Smp. 198 bis 207°. *α-Phtaliminoisocapronsäure*, $C_{14}H_{15}O_4N$, Smp. 141,5 bis 142°. *Methylester*, $C_{15}H_{17}O_4N$, Smp. 65,5 bis 66°. *3-Isobutyl-4-oxyisocarbostyril*, $C_{13}H_{15}O_2N$, Smp. 171 bis 173°. *P.*

Hermann Kusel. Isocarbostyrilderivate mit m-substituiertem Benzolkern [1]). — Aus β-Äthoxyphtalylglycinester (I) entsteht mit Natriumalkoholaten ein Salz des *6- (oder 7-)Oxalkyl-4-oxyisocarbostyril-3-carbonsäureesters* (II).



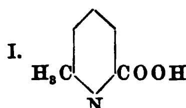
Die ihm zugrunde liegende Verb. läßt sich leicht spalten unter Bildung von *1,4,6-* oder *1,4,7-Trioxyisochinolin*, $HO.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO-NH\\ |\\ CO-CH_2\end{smallmatrix}$ oder $HO.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO-CH_2\\ |\\ CO-NH\end{smallmatrix}$. Durch Oxydation entsteht daraus *Dioxycarbindigo*, $HO.C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO.NH\\ CO\end{smallmatrix}>C=C<\begin{smallmatrix}NH.CO\\ CO\end{smallmatrix}>C_6H_3OH$, durch Reduktion *1,6-* oder *1,7-Dioxyisochinolin*, $HOC_6H_3<\begin{smallmatrix}CO-NH\\ |\\ CH=CH\end{smallmatrix}$ oder $HOC_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ |\\ CO-NH\end{smallmatrix}$.

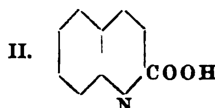
Analog entsteht aus β-Äthoxyphenylalaninester *6- (oder 7-)Äthoxy-4-oxy-3-methylisocarbostyril* und daraus *3-Methyl-1,4,6- (oder 1,4,7-) trioxyisochinolin*. *β-Äthoxyphtalylglycin*, $C_{12}H_{11}NO_5$, Smp. 179°. *Äthylester* (I), $C_{14}H_{15}O_5N$, Smp. 118°. *Äthoxyoxyisocarbostyrilcarbonsäureäthylester* (II), $C_{14}H_{15}O_5N$, Smp. 233°. *Methoxyoxyisocarbostyrilcarbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{11}O_5N$, Smp. 248°. *Trioxyisochinolin*, $C_9H_7O_3N$, Smp. über 300°. *Oxyisocarbostyril (Dioxyisochinolin)*, $C_9H_7O_2N$, Smp. 270°. *Dichlorisochinolin*, $C_9H_5NCl_2$, Smp. 95,5 bis 96°. *Dioxycarbindigo*, $C_{18}H_{10}O_4N_2$, Smp. über 300°. *β-Äthoxyphenylalanin*, $C_{13}H_{13}O_5N$, Smp. 146°. *Äthylester*, $C_{15}H_{17}O_5N$, Smp. 78°. *Äthoxymethyloxyisocarbostyril*, $C_{12}H_{13}O_2N(+H_2O)$, zers. sich bei 285°. *Methyltrioxyisochinolin*, $C_{10}H_9O_3N$, zers. sich gegen 240°. *P.*

Hans Meyer. Über αα'-substituierte Pyridincarbonsäuren [2]). — Während im allgemeinen Pyridincarbonsäuren mit Jodmethyl glatt in

[1]) Ber. 37, 1971—1979. — [2]) Wien. Akad. Ber. 113, 803—807; Monatsh. Chem. 25, 1196—1200.

Betaïne überführbar sind, werden $\alpha\alpha'$-substituierte Säuren bei dieser Behandlung nicht angegriffen. Dies wurde durch die Untersuchung der *α-Methylpicolinsäure* (I) und der *Chinaldinsäure* (II) bestätigt.

I. 

II. 

Außerdem wurden noch folgende Derivate der *Chinaldinsäure* dargestellt. *Methylester*, Nädelchen aus verd. A., Smp. 78°. *Chlorid*, Smp. 175 bis 177°. *Amid*, silberglänzende Nadeln, Smp. 123°. Goldsalz, Nädelchen aus verd. Salzsäure, Smp. 210°. *Nitril*, aus dem Amid beim Kochen mit Thionylchlorid, Nadeln aus Chlf., Smp. 89°. Goldsalz, schwer l. Nadeln, Smp. 158° unter Zers. *P.*

E. Besthorn und J. Ibele. Über eine neue Klasse von Farbstoffen aus Chinolin-*α*-carbonsäuren [1]). — Besthorn hat früher [2]) gefunden, daß bei längerem Kochen von *γ*-p-Oxyphenylchinaldinsäure, *γ*-Phenylchinaldinsäure und Chinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid fluorescierende, lichtempfindliche, rote Farbstoffe entstehen. Bei den analogen Pyridinderivaten und bei der Cinchoninsäure tritt die Rk. nicht ein. Die Rk. wird jetzt bei der *Chinolin-α-carbonsäure* näher verfolgt. Es zeigte sich zunächst, daß das Essigsäureanhydrid auch durch das Anhydrid einer anderen einbasischen Säure ersetzt werden kann. Die hier entstehende rote Verb. hat den Smp. 230 bis 240° und die Zus. $C_{19}H_{12}ON_2$, ist also aus 2 Moll. Chinaldinsäure durch Abspaltung von CO_2 und H_2O entstanden. Bei ihrer Spaltung entstehen je nach den Bedingungen Chinaldinsäure und Carbostyril oder Chinaldinsäure und Chinolin. Hiernach könnte dieselbe ein *αα-Dichinolylketon*, $CO(C_9H_6N)_2$, sein. Bei den Versuchen, letzteres synthetisch aus chinaldinsaurem Ca zu erhalten, entstand nur *2,7-Dichinolyl*, $C_9H_6N.NC_9H_6$, Smp. 191 bis 192°. *P.*

Wilhelm Koenigs und Alfred Müller. Über Chinolyl-*γ*-acrylsäure und Chinolyl-*α*-propionsäure [3]). — Aus *Chlorallepidin*, $C_9H_6N(CH_2.CHOH.CCl_3)_\gamma$, entsteht mit alkoh. KOH leicht *Chinolyl-γ-acrylsäure*, $C_9H_6N.CH:CH.COOH$, Smp. 250 bis 255° unter Zers.; Chlorhydrat, Pt-Salz, $(C_{12}H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$; Cu-Salz, Pb-Salz. Läßt sich mit HJ zu *Chinolyl-γ-propionsäure*, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.COOH$, red., Smp. 202 bis 203°; Cu-, Pb-, Ca- und Pt-Salze. Bei der Reduktion mit Natrium und A. entsteht *Tetrahydrochinolyl-γ-propionsäure*, $C_9H_{10}N.CH_2.CH_2.COOH$, Smp. 217 bis 218°; Cu-Salz. *Nitrosamin*, $C_9H_9N(NO).CH_2.CH_2.COOH$, Smp. 121 bis 122°; Cu-Salz, $C_{24}H_{26}O_6N_4Ca$; Cu-Salz; Ag-Salz. *P.*

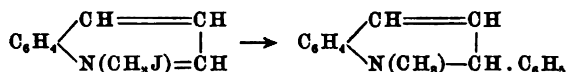
Ernst Murmann. *α*-Phenylchinolin [4]). — Die genannte Verb. hat den Sdp. 383°, Smp. 84°, ist sehr wl. in kaltem A. und P.Ä., sll. in Bzl., zeigt starke Triboluminescenz. *P.*

---

[1]) Ber. 37, 1236—1243. — [2]) Ber. 27, 907; JB. f. 1894, S. 2089. — [3]) Ber. 37, 1337—1340. — [4]) Österr. Chemikerzeit. 7, 273; Ref. Chem. Centr. 75, II, 454.

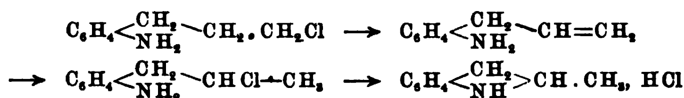
Ernst Murmann. Quantitative Versuche über die Darstellung des α-Phenylchinolins [1]. — Vf. untersucht die Ausbeute an *α-Phenylchinolin* bei der Darst. aus Anilin, Zimtaldehyd, H_2SO_4 und Nitrobenzol (oder anderen Oxydationsmitteln) unter den verschiedensten Bedingungen. Die Ausbeute ist am besten bei 135 bis 145° und wenn man der H_2SO_4 vorher etwa $^3/_5$ Vol. W. zusetzt. *P.*

Martin Freund. Verfahren zur Darstellung solcher Verbindungen, welche sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Kohlenwasserstoffreste herleiten [2]. — Die Pseudobasen [3] aus Pyridin-, Chinolin- und Acridinjodalkylaten reagieren leicht mit Alkylmagnesiumverbb., indem die Hydroxylgruppe der Pseudobasen gegen den betr. Kohlenwasserstoffrest ausgetauscht wird. Chinolinjodmethylat liefert so mit Phenylmagnesiumbromid *N-Methyl-α-phenyldihydrochinolin*,

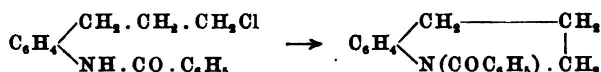


Smp. 89 bis 90°. Gibt bei der Oxydation *N-Methylbenzoylanthranilsäure*, $C_6H_4<{COOH \atop N(CO.C_6H_5).CH_3}$, Smp. 161 bis 162°; Ca-Salz, $(C_{15}H_{12}O_3N)_2Ca$. Bei der Reduktion liefert es *N-Methyl-α-phenyltetrahydrochinolin*, $C_{16}H_{17}N$, Smp. 106 bis 107°. Bei der Bromierung entsteht *Verb.* $C_{16}H_{13}NBr_2$, Smp. 248 bis 250° *(α-Phenyl-β-bromchinolin-N-methylbromid?)*. Diese Verb. liefert mit KOH die zugehörige Base und beim Schmelzen *α-Phenylbromchinolin*, $C_{15}H_{10}NBr$, Smp. 120 bis 121°. Aus Chinolinjodmethylat und CH_3MgJ entsteht *N-α-Dimethyldihydrochinolin*, $C_{11}H_{13}N$, Sdp. 255 bis 256°. ms-Phenylacridin-N-jodmethylat liefert mit C_2H_5MgJ *N-Methyl-ms-äthyl-ms-phenyldihydroacridin*, $C_{22}H_{21}N$, Smp. etwa 112°. *P.*

J. v. Braun und A. Steindorff. Umwandlung des Tetrahydrochinolins in 2-Methyldihydroindol [4]. — Durch erschöpfende Methylierung gelingt die Verengerung N-haltiger Ringe, also z. B. die Überführung von Piperidin in ein Pyrolidinderivat. Beim *Tetrahydrochinolin* ließ sich diese Rk. bisher jedoch nicht verwirklichen. Vff. versuchen die Ausführung dieser Rk., indem sie aus N-Benzoyltetrahydrochinolin o-γ-Chlorpropylbenzanilid, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2Cl$, darstellen und HCl abspalten und wieder anlagern, in der Hoffnung, hierdurch zum 2-Methyldihydroindol zu gelangen:



Die Abspaltung von HCl mit Alkali geht jedoch bei der Benzoylverb. so vor sich, daß N-Benzoyltetrahydrochinolin zurückgebildet wird.

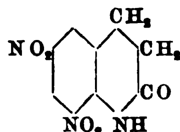


[1] Wien. Akad. Ber. **113**, 203—218; Monatsh. Chem. **25**, 621—631. — [2] Ber. **37**, 4666—4672. — [3] Hantzsch u. Kalb, Ber. **32**, 3109; JB. f. 1899, S. 2306. — [4] Ber. **37**, 4723—4730.

Dagegen gelang die Rk. in folgender Weise: Man erhält *o-Allylbenzanilid*, $C_{16}H_{15}ON$, durch Destillation der chlorhaltigen Base bei 10 bis 14 mm Druck, Nadeln aus A., Smp. 123 bis 124°. Liefert mit HCl das schon bekannte *o-β-Chlorpropylbenzanilid*. Dieses gibt bei der Verseifung *o-β-Chlorpropylanilin* und dieses beim Erwärmen mit verd. Alkali *2-Methyldihydroindol*, $Sdp._{760}$ 222 bis 225°, $Sdp._{20}$ 114 bis 117°. *P.*

Martin Freund. N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin[1]). — Die Darst. des *N-Methyltetrahydro-o-toluchinolins* geschieht durch Reduktion von *o-Toluchinolinjodmethylat* mit Zinnfolie und starker Salzsäure, Sdp. 238 bis 240°; Pt-Salz, Zers. bei 223°; Pikrat, $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, Smp. 160°. Das *o-Toluchinolin* entsteht nach der Skraupschen Synthese aus o-Nitrotoluol, o-Toluidin, Glycerin und Schwefelsäure. *P.*

G. C. A. Van Dorp. Über 6,8-Dinitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäureäthylester[2]). — Aus 1, 2, 3, 4-Tetrahydrochinolin und Chlorkohlensäureester entsteht *1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-1-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{10}N \cdot COOC_2H_5$, $Sdp._{12}$ 168,5°, $Sdp._{25}$ 181°, Smp. 27°. Liefert mit HNO_3 und Eisessig *6(?)-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäureäthylester*, $C_9H_9(NO_2)N \cdot COOC_2H_5$, Nadeln aus A., Smp. 78,5°, ll. in A. Derselbe gibt mit alkoh. Natriumäthylat *6(?)-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_9H_9(NO_2)NH$, gelbe Nadeln, Smp. 159°. Aus dem erstgenannten Ester entsteht mit überschüssiger HNO_3 *6,8-Dinitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäureäthylester*, $C_9H_8(NO_2)_2N \cdot COOC_2H_5$, hellgelbe Tafeln aus A., Smp. 97,5°, ll. in A. und Bzl. Daraus entsteht analog *6,8-Dinitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_9H_8(NO_2)_2NH$, gelbe Nadeln aus A., Smp. 164 bis 164,5°. Daraus durch Oxydation mit Chromsäure: *6,8-Dinitrochinolin*, $C_9H_4(NO_2)_2NH$. weiße Nadeln aus W., Smp. 154,5°. Aus dem Dinitrotetrahydrochinolincarbonsäureester entstehen durch Oxydation mit Chromsäure *3,5-Dinitro-2-carboxäthylaminohydrozimtsäure*, $C_6H_2(NH \cdot COO \cdot C_2H_5)(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, und *3,5-Dinitro-2-aminobenzoësäure*, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2 \cdot COOH$. Erstere bildet weiße Nadeln vom Smp. 211° unter Zers., ist ll. in heißem A., wl. in W., letztere schm. bei 268°. *3,5-Dinitro-2-carboxäthylaminohydrozimtsäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_8N_3$, Nadeln aus A., Smp. 134,5°. Die Säure liefert beim Erhitzen mit verd. HCl *6,8-Dinitro-1,2,3,4-tetrahydro-2-ketochinolin* von nebenstehender Formel, gelbe Tafeln aus A., Smp. 177°, sehr wl. in kaltem A. Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge *3,5-Dinitro-2-oxyhydrozimtsäure*, $C_6H_2(OH)(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Smp. 162,5 bis 163°. Die 3,5-Dinitro-2-aminobenzoësäure bildet ein gelbes NH_4-Salz und *Methyl-* bzw. *Äthylester* vom Smp. 166,5 bis 167,5° bzw. 133°. Nitriert man *1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-1-carbonsäuremethylester* mit verd. HNO_3, so entsteht *6(?)-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäuremethylester*, $C_9H_9(NO_2)N \cdot COOCH_3$, Nadeln, Smp. 108°. Konz. HNO_3 liefert *6,8-Dinitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäuremethylester*, $C_9H_8(NO_2)_2N \cdot COOCH_3$, Kristalle aus Essigester, Smp. 180,5 bis 181°. Aus *1-Phenylsulfo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* entsteht beim Nitrieren *6,8-Dinitro-1-phenylsulfo-1,2,3,4-tetra-*



[1]) Ber. 37, 22—23. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 301—323.

hydrochinolin, $C_9H_7(NO_2)_2(SO_2C_6H_5)NH$, Kristalle aus Bzl., Smp. 215°, ll. in A. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 wird die Phenylsulfogruppe abgespalten. Tetrahydrochinaldin liefert mit Chlorkohlensäuremethylester *2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäuremethylester*, $C_9H_9(CH_3)N.COOCH_3$, Smp. 42,5°, und mit Benzolsulfochlorid *1-Phenylsulfo-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_9H_9(CH_3)N.SO_2C_6H_5$, Smp. 109,5 bis 110°. *P.*

Acridin- und Isochinolingruppe.

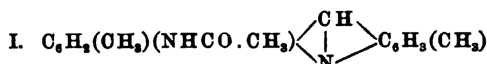
Alfred Senier und Percy Corlett Austin. Halogenide der Acridine und Naphtacridine [1]). — Behandelt man Acridin, 5-Methylacridin, Hexamethylacridin und α- und β-Naphtacridin mit Chlor, Brom und Jod, so erhält man folgende Additionsprodd.: *Acridindichlorid*, $C_6H_4<{CHCl \atop NCl}>C_6H_4$, gelbe Kristalle aus Eisessig, Smp. 240°. *Acridindibromid*, $C_{13}H_9NBr_2$, gelbe Kristalle aus Eisessig, Smp. 186 bis 188°, entsteht in Chlf.-Lsg. *Acridintetrabromid*, $C_6H_4<{CHBr \atop NBr_3}>C_6H_4$, Smp. 220° unter Zers., entsteht bei der Einw. von Bromdampf ohne Lösungsmittel. *Acridindijodid*, $C_{13}H_9NJ_2$, grüne Kristalle, Smp. 145°. *5-Methylacridindichlorid*, $C_{14}H_{11}NCl_2$, gelber Niederschlag, Smp. etwa 280° unter Zers. *5-Methylacridindibromid*, $C_{14}H_{11}NBr_2$, rote Kristalle, die sich bei etwa 261° zers., l. in Eisessig, wl. in Chlf. *5-Methylacridindijodid*, $C_{14}H_{11}NJ_2$, grüne Nadeln aus Eisessig, Smp. 180 bis 210°. *Hexamethylacridindichlorid*, $C_{19}H_{21}NCl_2$, roter Niederschlag, Smp. 216°. Mit Brom liefert Hexamethylacridin das schon bekannte [2]) *Dodekamethyldiacridinhexabromid*, $C_{38}H_{42}N_2Br_6$, braungelbe Kristalle aus Eisessig, Smp. etwa 287°, das jedoch früher als *Tribromhexamethylacridin* bezeichnet worden ist. Beim Kochen mit Aceton liefert es *Dodekamethyldiacridindibromid*, $C_{38}H_{42}N_2Br_2$, scharlachrote Kristalle, Smp. unbestimmt, ll. in Eisessig. Aus Hexamethylacridin und Jod entsteht *Dodekamethyldiacridinhexajodid*, $C_{38}H_{42}N_2J_6$, rotbraune Prismen aus Aceton, Smp. etwa 275°. *α-Naphtacridindichlorid*, $C_{21}H_{13}NCl_2$, gelber Niederschlag, Smp. etwa 158°, sll. in Eisessig. *Di-α-naphtacridinhexabromid*, $C_{42}H_{26}N_2Br_6$, gelbe Kristalle aus Eisessig, Smp. 220 bis 234° unter Zers., wl. in Eisessig. *Di-α-naphtacridinhexajodid*, $C_{42}H_{26}N_2J_6$, brauner Niederschlag, l. in Eisessig. *Di-β-naphtacridindichlorid*, $C_{42}H_{26}N_2Cl_2$, gelbe Nadeln aus Eisessig, Smp. oberhalb 300°. *Di-β-naphtacridinhexabromid*, $C_{42}H_{26}N_2Br_6$, gelber Niederschlag, Smp. unbestimmt. *β-Naphtacridindijodid*, $C_{21}H_{13}NJ_2$, grüne Kristalle aus Eisessig, Smp. 270 bis 273°. *P.*

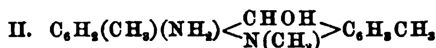
John Jacob Fox und John Theodore Hewitt. Studien in der Acridinreihe. Teil I [3]). — Beim Erhitzen von *8-Acetamino-3,7-dimethylacridin* (I) mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht das quaternäre *Acetaminodimethylacridiniumjodid*, $C_{18}H_{19}ON_2J$. Nadeln ohne scharfen Smp., ziemlich ll. in W. Die zugehörige Base läßt sich nicht darstellen,

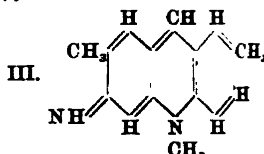
---

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1196—1206. — [2]) Senier, Goodwin, Chem. Soc. J. 81, 285. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 529—533.

weil die Acetylgruppe leicht abgespalten wird. Fällt man die Base mit NH_3 und hydrolysiert sie völlig durch Kochen mit verd. H_2SO_4, so entsteht *8-Amino-5-oxy-3, 7, 10-trimethyldihydroacridin*, $C_{16}H_{18}ON_2$ (II), blaßrosafarbige Nadeln aus Aceton und Bzl., Smp. 210° unter Wasserabspaltung, ll. in A., unl. in P. Ä. Erhitzt man die Substanz, am besten in Nitrobenzol gelöst, auf etwa 180°, so entsteht eine *Anhydrobase*, $C_{16}H_{16}N_2$, wahrscheinlich von der Formel III, dunkelroter Niederschlag mit P. Ä., schm. nicht bis 250°, ll. in W.


I. $C_6H_2(CH_3)(NHCO.CH_3)<\frac{CH}{N}>C_6H_3(CH_3)$


II. $C_6H_2(CH_3)(NH_2)<\frac{CHOH}{N(CH_3)}>C_6H_3CH_3$



Bildet ein Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}N_2HCl$ (dunkelrote Kristalle), das mit 8-Amino-5-oxy-3, 7, 10-trimethyldihydroacridinchlorid identisch ist. *P.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von orangegelben Farbstoffen der Acridinreihe. [D. R.-P. Nr. 151 206] [1]). — Erhitzt man die Diamidoacridinfarbstoffe, wie *Acridingelb* und *Benzoflavin*, sowie auch die Chlorhydrate der Leukoverbb. dieser Farbstoffe mit dem gleichen bis doppelten Gew. Glycerin während mehrerer Stunden auf 150 bis 180°, so erhält man neue Farbstoffe von lebhafter Orangenuance und vorzüglichen Färbeeigenschaften. Die Natur der neuen Prodd. ist noch nicht aufgeklärt. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 151 207] [1]) kann man statt der Diamidoacridinfarbstoffe auch Metaamidobenzoflavin oder das Chlorhydrat der Leukoverb. verwenden. *Ott.*

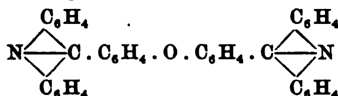
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von orangeroten Farbstoffen der Acridinreihe. [D. R.-P. Nr. 152 662] [2]). — Zur Darstellung der *Acridinfarbstoffe* wird alkyliertes Acridingelb mit konz. H_2SO_4 und mehr als 1 Mol. Formaldehyd in offenen Gefäßen auf höhere Temperatur erhitzt. *Sd.*

Hermann Fühner. Verhalten des Acridins im Organismus des Kaninchens [3]). — Beim Eingeben von Acridin erscheinen etwa 4 Proz. als gepaarte *Oxyacridonschwefelsäuren* wieder. Das betreffende Oxyacridon ist *5-Keto-3-oxy-5, 10-dihydroacridin*, $C_{13}H_9O_2N$, gelbe Prismen aus A., Smp. 327 bis 330°. *Benzoyloxyacridon*, $C_{20}H_{13}O_3N$, feine Nadeln, Smp. 265°, unl. in W., Ä. und Bzl., l. in Eisessig und heißem A. Die Lsg. fluoresciert blaßviolett. *P.*

Edmond Landauer. Untersuchungen in der Gruppe des Phenylacridins [4]). — Vf. untersucht die *ms-9-Oxyphenylacridine*, um festzustellen, ob die Hydroxylgruppe im ms-Phenylrest Farbstoffnatur der betreffenden Verbb. bedingt, und findet, daß dieselben zwar nicht in essigsaurer, wohl aber in mineralsaurer Lsg. Farbstoffe darstellen. *ms-9-o-Oxyphenylacridin*, $C_{19}H_{13}ON$, entsteht durch Erhitzen von Di-

[1]) Patentbl. 25, 789. — [2]) Daselbst, S. 1166. — [3]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 51, 391—397; Ref. Chem. Centr. 75, II, 720. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1083—1094.

phenylamin, Salicylsäure und $ZnCl_2$ auf 170 bis 175°, gelbgrüne, monokline Prismen aus A., Smp. 289 bis 290° unter Zers., l. in Alkali und Säuren, unl. in W., wl. in kaltem A. *ms-9-Di-m-phenylacridinäther*, $C_{38}H_{24}ON_2$, von folgender Formel:



entsteht analog aus m-Oxybenzoësäure bei 250 bis 260°, gelbe Kristalle aus Anilin, Smp. 366 bis 367° unter Zers., unl. in W. und Alkali, wl. in A. Pt-Salz, $C_{38}H_{24}ON_2$, H_2PtCl_6, rötlichgelbe Kristalle aus verd. HCl. Au-Salz, $C_{38}H_{24}ON_2$, $2\,HAuCl_4$, goldgelbe Nadeln, unl. in kaltem W. Bichromat, rötlichgelber Niederschlag. Pikrat, gelbe Nadeln, Zers. bei etwa 245°. *Jodäthylat*, $C_{38}H_{24}ON_2$, $2\,C_2H_5J$, dunkelbraune Kristalle aus A., Smp. 208 bis 209°, unl. in W., l. in A. *ms-9-p-Oxyphenylacridin*, $C_{19}H_{13}ON$, gelbe Kristalle, Smp. 355 bis 356° unter Zers. Bichromat, gelbrote Nadeln, l. in heißem W. Pikrat, gelbe Nadeln. Pt-Salz, $(C_{19}H_{13}ON\,.\,HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Kristalle. Au-Salz, $C_{19}H_{13}ONHCl$, $AuCl_3$, gelbe Kristalle. *ms-9-p-oxyphenylacridinsulfosaures Natrium*, $C_{19}H_{12}ON$, SO_3Na, hellrosafarbige Blättchen, zers. sich, ohne zu schmelzen, l. in W. und A. *P.*

Hans Bünzly und H. Decker. Synthese einer Oxydihydrobase. (XV. Mitteilung über einige Ammoniumverbindungen [1]). — o-, p- oder meso-alkylierte Oxydihydrobasen lassen sich darstellen durch die Grignardsche Rk. aus *Cyklaminonen* (N-alkylierten Pyridonen, Chinolonen usw.). Aus ihnen entstehen bei der Einw. von Säuren alkylierte, quaternäre Ammoniumsalze. *Acridinjodmethylat*, $C_{13}H_9N$, CH_3J, leicht zersetzlich. *N-Methylacridiniumpikrat*, $C_{13}H_9N(CH_3)OC_6H_2(NO_2)_3$, Smp. 191 bis 192°. *N-Methylacridon*, $C_{13}H_8ONCH_3$. Daraus entsteht mit Phenylmagnesiumbromid *ms-Oxydihydro-N-methyl-ms-phenylacridin* von nebenstehender Konstitution oder die entsprechenden *ms-Phenylacridin-N-methyliumsalze*. Pikrat, Smp. 173°. *P.*

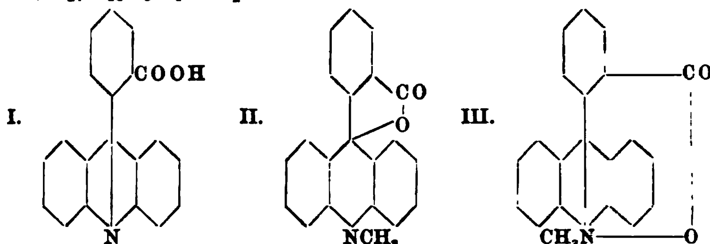
HO C_6H_5
$C_6H_4 < {}^{C}_{N} > C_6H_4$
CH_3

H. Decker und Theodor Hock. Über einige Ammoniumverbindungen: Methylierung der ms-Phenylacridin-o-carbonsäuren. (XVI. Mitteilung [2]). — Die Vff. untersuchen die erschöpfende Methylierung einer einfachen Cyklamincarbonsäure, um zu konstatieren, ob bei den Carbonsäuren und deren Betaïnen auch die früher gefundene Umlagerung der Cyklammoniumverb. in eine Oxydihydrobase stattfindet. Bei der Methylierung der ms-Phenylacridin-o-carbonsäure (I) entsteht in erster Phase das Jodhydrat des Methylesters, dann dessen Jodmethylat. Durch Natronlauge geht es über in das Lacton der Oxydihydrocarbonsäure (II), indem zuerst unter Abspaltung von Methylalkohol das Betaïn (III) der N-Methylcarbonsäure entsteht. Mit Halogenwasserstoffsäuren geht das Lacton in die quartären Betaïnsalze über, welche mit den Halogenalkylaten der N-Methylphenylacridincarbonsäure identisch sind. Bei weiterer Methylierung des Lactons entstehen wieder die quartären Salze des N-Methylmethylesters; eine Sprengung des

---

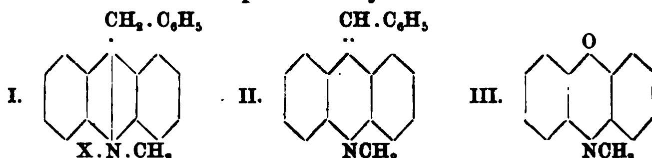
[1]) Ber. 37, 575. — [2]) Daselbst, S. 1002—1012.

Acridinringes tritt nicht ein. *ms-Phenylacridin-o-carbonsäuremethylester*, $C_{21}H_{15}O_2N$, Smp. 173°. Jodhydrat, $C_{21}H_{16}O_2NJ$, Smp. 228 bis 230°. Pikrat, $C_{27}H_{18}O_9N_4$, Smp. 241°.



Bichromat, $(C_{21}H_{16}O_2N)_2Cr_2O_7.(+H_2O)$, Smp. 147° (wasserfrei). Mit Dimethylsulfat entsteht das Methylsulfat des *N-Methyl-ms-phenylacridinium-o-carbonsäuremethylesters*. *Jodmethylat*, $C_{22}H_{18}O_2NJ$, Smp. 226 bis 227°. Pikrat, $C_{28}H_{18}O_9N_4$, Smp. 201°. Trichromat, $(C_{22}H_{18}O_2N)_2Cr_2O_7$, CrO_3, Smp. etwa 200°. *Lacton der Oxydihydromethylphenylacridincarbonsäure*, $C_{21}H_{15}O_2N$ (II), Smp. 245°. *Betaïn der N-Methylphenylacridincarbonsäure* (III). Jodhydrat (identisch mit Phenylacridincarbonsäurejodmethylat), $C_{21}H_{16}O_2NJ(+H_2O)$, Smp. 257 bis 260°. Pikrat, $C_{21}H_{15}O_2N, C_6H_3O_7N_3$, Smp. 212 bis 215°. Bichromat, $(C_{21}H_{15}O_2N)_2$ Cr_2O_7, Smp. 252 bis 255°. *P.*

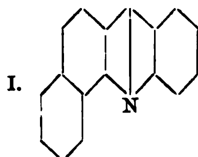
H. Decker und Theodor Hock. Bildung sauerstofffreier, tertiärer Basen aus den Cyklammoniumhydroxyden. (XVII. Mitteilung über einige Ammoniumverbindungen [1]). — Wie früher [2]) mitgeteilt worden ist, kann man die quartären Papaveriniumhydroxyde in die tertiären, ungesättigten Isopapaverinbasen überführen. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit analogen Beobachtungen in der *Acridinreihe*. Aus Phenylessigsäure und Diphenylamin mit Chlorzink wurde *ms-Benzylacridin*, $C_{20}H_{15}N$, erhalten, Smp. 173°. Pikrat, $C_{20}H_{15}N, C_6H_3O_7N_3$. Smp. etwa 230°. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{15}N, CH_3J$. Pikrat, $C_{19}H_{15}N(CH_3)OC_6H_2(NO_2)_3$, Smp. 189°. — Chromat. Diese quartären Salze (I) lassen sich überführen in *ms-Benzyliden-N-methyl-ms-dihydroacridin* (II). Smp. 141°. Dasselbe spaltet sich leicht in Benzaldehyd und *N-Methylacridon* (III). Auf Grund der bisherigen Erfahrungen läßt sich folgender Satz aufstellen: Steht an einem der Carbinolgruppe eines Oxydihydrocyklamins benachbarten Kohlenstoffatom ein disponibles Wasserstoffatom, so tritt H_2O aus, und es entsteht eine ungesättigte, tertiäre Base, die mit Säuren die quartären Cyklammoniumsalze zurückbildet.

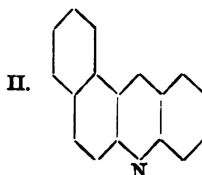


Durch Oxydation werden derartige *Methylendihydrocyklamine* an der Stelle der Doppelbindung in *Cyklaminone* und Aldehyde oder Ketone gespalten. *P.*

[1]) Ber. 37, 1564—1569. — [2]) Daselbst, S. 520.

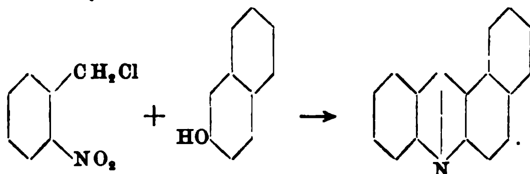
Fritz Ullmann und Antonio La Torre. Über eine neue Bildungsweise von Naphtacridinen [1]). — Das bisher unbekannte *2,1-Naphtacridin* (I) und das schon bekannte *1,2-Naphtacridin* (II) entstehen leicht aus den beiden o-Tolylnaphtylaminen (aus α- und β-Naphtol mit o-Toluidinchlorhydrat). Sie sind identisch mit dem α- und *β-Chrysidin* von Pictet und Ehrlich [2]). *2,1-Naphtacridin*, $C_{17}H_{11}N$, Smp. 108°. Pikrat, $C_{17}H_{11}N$, $C_6H_3O_7N_3$, Smp. 226 bis 229°. Chlorhydrat, Smp. etwa 244° unter Zers. Nitrat, $C_{17}H_{11}N$, HNO_3, Smp. 188 bis 189°. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{14}NJ$, Smp. 262 bis 263°. *o-Tolyl-β-naphtylamin*, $C_{17}H_{15}N$, Sdp. 400 bis 405°. *1,2-Naphtacridin*, $C_{17}H_{11}N$, Smp. 131°. Pikrat, $C_{17}H_{11}N$, $C_6H_3O_7N_3$, Smp. 260°.





Nitrat, $C_{17}H_{11}N$, HNO_3, Smp. 217°. Chlorhydrat, $C_{17}H_{11}N$, HCl. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{14}NJ$, Smp. 264°. *10-Methyl-1,2-naphtacridol*, $C_{18}H_{15}ON$, Smp. 206 bis 207°. *P.*

Carlo Baezner. Überführung von o-Nitro- und o,p-Dinitrobenzylchlorid in Acridinderivate [3]). — Trägt man o-Nitrobenzylchlorid in das Gemenge einer β-Naphtalinverb. mit Zinnchlorür und Salzsäure ein, so entstehen auf diesem bequemeren Wege dieselben Acridinderivate wie aus Amidobenzylalkohol.



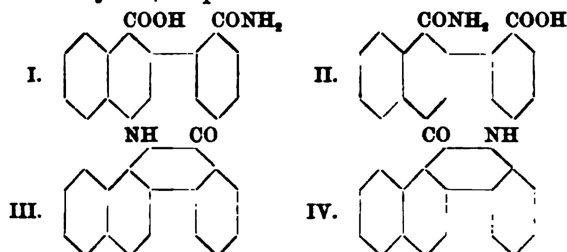
Diese Rk. läßt sich sowohl durch Anwendung verschiedener β-Naphtalinverbb., als auch durch Anwendung von op-Dinitrobenzylchlorid verallgemeinern. *1,2-Naphtacridin*, $C_{17}H_{11}N$. *7-Oxy-1,2-naphtacridin*, $C_{17}H_{11}ON$, Smp. 322°. Chlorhydrat, $C_{17}H_{12}ONCl$. *Chlormethylat*, $C_{18}H_{14}ONCl$. *3'-Amino-1,2-naphtacridin*, $C_{17}H_{12}N_2$, Smp. 270°. Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}N_2Cl$. Pikrat. *P.*

C. Graebe. Über Derivate des Chrysens [4]). — Durch Umlagerung von *Chrysochinonoxim* entstehen folgende beide *Chrysodiphenamidsäuren*, $C_{18}H_{13}O_3N$, nebeneinander. *Chrysodiphen-2'-amidsäure* (I), Smp. 220°, läßt sich nicht esterifizieren. *Chrysodiphen-1-amidsäure* (II), Smp. 275°. Methylester, Smp. 170°. *α-Chrysidin* ist nicht mit dem *α-Naphtophenanthridin* von Pictet und Ehrlich identisch, sondern ist wahrscheinlich ein *Naphtoacridin*. Aus der Chrysodiphen-1-amidsäure (II)

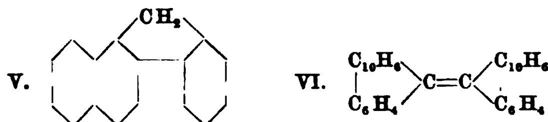
---

[1]) Ber. **37**, 2922—2928; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1730 ff. — [2]) Ann. Chem. **266**, 155; JB. f. 1891, S. 936. — [3]) Ber. **37**, 3077—3083. — [4]) Ann. Chem. **335**, 122—138.

entsteht *Naphtophenanthridon*, $C_{17}H_{11}ON$ (III), Smp. 332,5°, das sich zum entsprechenden *α-Naphtophenanthridin*, $C_{17}H_{11}N$, red. läßt, Smp. 135,5°. Chlorhydrat, $C_{17}H_{11}N$, $HCl + H_2O$, Smp. 235°. Au-Salz, Smp. 218°. $HgCl_2$-Salz, Smp. 258°. Pikrat, $C_{23}H_{14}O_7N_4$, Smp. 256°. Die isomere Chrysodiphen-2'-amidsäure (I) liefert in gleicher Weise *β-Naphtophenanthridon* (IV), Smp. 338°, und *β-Naphtophenanthridin*, Smp. 182°. Chlorhydrat, Smp. 220°.



Ferner gibt Vf. eine Methode zur Reindarst. der *β-Chrysensäure (2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure)* an. Dieselbe schm. bei 114°. Ag-Salz, $C_{17}H_{11}O_2Ag$. Methylester, $C_{18}H_{14}O_2$, Smp. 75°. *Chrysoketon*, $C_{10}H_{16}$ | C_6H_4 >CO, läßt sich leicht durch Eintragen von Chrysensäure in H_2SO_4 darstellen, Smp. 132,5°. Es liefert beim Schmelzen mit Alkali ein Gemenge beider Chrysensäuren. *Oxim*, $C_{17}H_{11}ON$, Smp. 202°. Durch Reduktion läßt sich das Chrysoketon in *Chrysofluoren*, $C_{17}H_{22}$, von Formel V überführen, Smp. 188°, Sdp. 413°. Pikrat, $C_{29}H_{18}O_{14}N_6$, Smp. 127,5°. Zum Schluß macht Vf. nähere Angaben über die Darst. des *Dinaphtylendiphenylenäthens* (VI), Smp. 180 bis 190°.



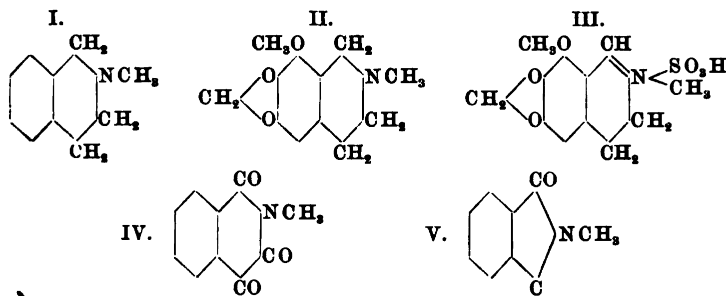
Daneben entsteht ein farbloser Kohlenwasserstoff vom Smp. 257°, der wahrscheinlich Dinaphtylendiphenyläthan ist. *P.*

H. Decker und R. Pschorr. Über die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Cyklaminone [1]). — Phenylmagnesiumbromid wirkt auf Cyklaminone unter Bildung tertiärer Carbinole [2]) ein. Bei Anwendung von Benzylmagnesiumchlorid wird dagegen aus dem analog entstehenden Alkohol W. abgespalten unter Bildung von Benzylidendihydrocyklaminen. In der Isochinolinreihe entstehen so den Isopapaverinbasen verwandte Verbb., doch ist die Synthese des Papaverins auf diesem Wege noch nicht gelungen. Aus N-Methylacridon und Benzylmagnesiumchlorid entstand das schon von Decker und Hock [3]) erhaltene *ms-Benzyliden-N-methyldihydroacridin*, Smp. 141°. Aus N-Methylisochinolon entsteht bei Zusatz von Jodkalium zu dem primären Prod. *1-Benzylisochinolinjodmethylat*, $C_{17}H_{10}NJ$ (Smp. 247 bis 248° unter

[1]) Ber. 37, 3396—3404. — [2]) Bünzly und Decker, Ber. 37, 575; dieser JB., S. 2005. — [3]) Ber. 37, 1564; dieser JB., S. 2006.

Zers.), und aus diesem mit KOH *1-Benzyliden-N-methyl-1,2-dihydroisochinolin.* Aus dem Jodmethylat entsteht durch Erhitzen *1-Benzylisochinolin*, $C_{16}H_{13}N$, Sdp.$_{11}$ 211 bis 213°. Chlorhydrat, Smp. 171 bis 172°. Pikrat, Smp. 184 bis 185°. Pt-Salz, $(C_{16}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, Smp. 218°. Aus N-Methyl-α-chinolon entsteht analog *2-Benzylchinolinjodmethylat*, $C_{17}H_{16}NJ$, zers. sich bei 220°. Aus N-Methyl-6,7-dimethoxyisochinolon entsteht ebenso *1-Benzyl-6,7-dimethoxyisochinolinjodmethylat*, $C_{19}H_{20}O_2NJ$, Smp. 206 bis 207°. Durch Oxydation von *Methylisopapaverin* oder dessen *Methylsulfat* entsteht *N-Methyl-6,7-dimethoxyisochinolon*, $C_{12}H_{13}O_3N$, Smp. 109 bis 110°. Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}O_3N, HCl + 2H_2O$, Smp. 160 bis 175°. Pikrat, $C_{12}H_{13}O_3N, C_6H_3O_7N_3$, Smp. 136 bis 137°. Analog wurde *N-Äthyl-6,7-dimethoxyisochinolon*, $C_{13}H_{15}O_3N$, erhalten, Smp. 60 bis 62°. Chlorhydrat, $C_{13}H_{15}O_3N, HCl + 2H_2O$, Smp. 142 bis 150°. Bei der Oxydation von Benzyl- oder Methylisopapaverin entstehen auch *Veratrylaldehyd*, $C_6H_3(CH_3O)_2CHO$, *Veratrumsäure* und wahrscheinlich *Veratrylalkohol*, $C_9H_{12}O_3$. Letzterer entsteht bequemer aus Vanillin, Sdp.$_{14}$ 172 bis 173°, Sdp.$_{732}$ 296 bis 297°. *Veratrylchlorid*, $C_9H_{11}O_2Cl$, Smp. 50 bis 51°. *P.*

Martin Freund und Heinrich Beck. Über das Verhalten des N-Methyltetrahydroisochinolins gegen Chromsäure [1]). — Die Vff. untersuchen das Verhalten des *N-Methyltetrahydroisochinolins* (I) bei der Oxydation in der Erwartung, daß die Rk. analog verlaufen würde wie beim Hydrocotarnin (II), das zu dem Cotarninsulfat (III) oxydiert wird, und wie bei dem ebenso reagierenden Hydrohydrastinin. Wider Erwarten entsteht jedoch *1,3,4-Triketo-N-methyltetrahydroisochinolin* (IV), Smp. 186 bis 187°.



4-Oxim, $C_{10}H_8O_3N_2$, Smp. 207 bis 208°. Die Triketoverb. wird von Permanganat in alkalischer Lsg. weiter oxydiert zu *Phtalsäuremethylimid* (V), Smp. 133 bis 134°. Mit KOH entsteht eine *Säure*, $C_{15}H_{12}O_7$, unbekannter Konstitution, Smp. 199°. *P.*

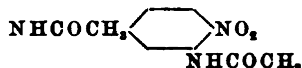
Thiazingruppe.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes.

[1]) Ber. 37, 1942—1946.

[D. R.-P. Nr. 146916][1]). — Wird Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin mit S bei höherer Temperatur verschmolzen, so erhält man einen *gelben Baumwollfarbstoff*.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 147729][2]) verwendet man statt des Nitroacet-p-phenylendiamins das Nitroacetat-m-phenylendiamin



Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 154108][3]). — Bei dem Verfahren des Patentes Nr. 146916[4]) können zur Schwefelschmelze noch hochsiedende aromatische Amine zugesetzt werden. *Sd.*

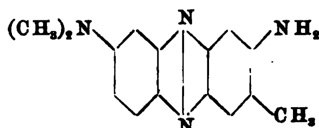
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 147403][5]). — Nitrodiacet-o (oder -m) -phenylendiamin werden unter Zusatz hochsiedender aromatischer Amine bei höherer Temperatur mit S verschmolzen. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 150915][6]). — Man erhält *gelbe, Baumwolle direkt färbende S-haltige Farbstoffe* durch Erhitzen von Nitrodiacet-p-phenylendiamin und Nitrodiacet-m-phenylendiamin mit S und Schwefelnatrium in wäss. Lsg. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 152717][7]). — Das in alkalischer Lsg. hergestellte Reduktionsprod. des Nitrodiacet-p-phenylendiamins mit S wird unter Zusatz hochsiedender aromatischer Basen verschmolzen. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 149637][8]). — Man erhitzt p-p'-Dioxydiphenylamin mit S auf Temperaturen über 180°. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung brauner substantiver Schwefelfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 147990][9]). — Schmilzt man die Base des *Toluylenrots*

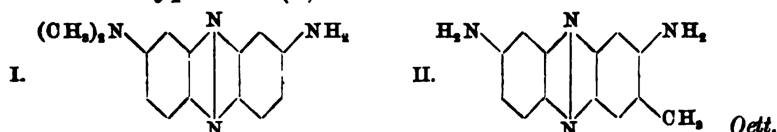


zunächst mit S allein und das so erhaltene Reaktionsprod. dann weiter mit Schwefelalkali, so erhält man einen Baumwolle in braunen Tönen anfärbenden, substantiven Farbstoff. Verwendet man die durch Behandlung der Base mit Oleum erhältliche Sulfosäure, so kann man das Ver-

---

[1]) Patentbl. 25, 28. — [2]) Daselbst, S. 210. — [3]) Daselbst, S. 1502. — [4]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [5]) Patentbl. 25, 73. — [6]) Daselbst, S. 789. — [7]) Daselbst, S. 1845. — [8]) Daselbst, S. 459. — [9]) Daselbst, S. 210.

schmelzen mit S und Schwefelalkali gleichzeitig vornehmen. Analoge Resultate liefern die Base des sogenannten *Neutralvioletts* (I) und das *Diamidomethylphenazin* (II):



Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr 148280][1]). — In dem Verfahren des Patentes Nr. 144765[2]) kann der Benzochinonoximäther durch den entsprechenden, aus Nitroso-o-kresol und 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol unter analogen Bedingungen erhältlichen Toluchinonoximäther ersetzt werden. Der entstehende *Schwefelfarbstoff* besitzt im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie der des Patentes Nr. 144765. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 150546][3]). — Man behandelt die aus Alkyl-p-phenylendiaminen und Phenolen erhältlichen Indophenole in Ggw. von Naphtolen mit S und Schwefelalkali. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von violettblauen bis violetten substantiven Schwefelfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 152689][4]). — Man erhält violettblaue bis violette *Schwefelfarbstoffe*, wenn man die durch Zusammenoxydieren von o o-Dichlor-p-phenylendiamin und Phenolen gewonnenen Indophenole bzw. Diphenylaminderivate mit Schwefel und Schwefelalkali behandelt. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 153361][5]). — Man erhält blaue substantive Farbstoffe durch Behandeln der aus aromatischen Alkyl-p-diaminthiosulfosäuren und Phenol erhältlichen Indophenolthiosulfosäuren oder der daraus entstehenden Thiazine mit S und Schwefelalkali bei Ggw. von Phenolen. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 153518][6]). — In dem Verfahren des Patentes Nr. 144762[7]) kann man an Stelle des dort angegebenen m-Toluylendithioharnstoffs ein Gemisch desselben mit Benzidin verwenden, wodurch man mehr grünstichige *Schwefelfarbstoffe* erhält. *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. — Verfahren zur Darstellung von blauen, schwefelhaltigen Farbstoffen. [D. R.-P. Nr. 150553][8]). — Werden die Arylamidooxydiarylamine der französischen Patentschrift Nr. 323202 mit Polysulfiden erhitzt, so erhält man außerordentlich echte und lebhaft *blaue, S-haltige Farbstoffe*, die sich durch ihre besondere Lichtechtheit gegenüber den analogen Produkten aus

[1]) Patentbl. 25, 297. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1747. — [3]) Patentbl. 25, 788. — [4]) Daselbst, S. 1166. — [5]) Daselbst, S. 1845. — [6]) Daselbst, S. 1277. — [7]) JB. f. 1903, S. 1747. — [8]) Patentbl. 25, 915.

alkylierten Amidooxydiarylaminen auszeichnen. Ausgezeichnet wertvolle Farbstoffe liefert das p-Phenylamido-p-oxydiphenylamin, $C_6H_5-NH-C_6H_4NH-C_6H_4OH$, und p-Phenylamidophenyl-p-oxytolylamin, $C_6H_5-NH-C_6H_4-NH-C_6H_3OH.CH_3$. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines orangebraunen Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 152595][1]). — Man gewinnt einen orangebraunen *Schwefelfarbstoff*, wenn man m-Toluylendiamin mit Schwefel über 220° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung und das erhaltene Prod. mit konz. Lsgg. von Ätzalkalien oder Sulfiden über 110° erhitzt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Schwefelfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 150765][2]). — Man versetzt die Lsg. der in üblicher Weise gereinigten Erdalkalimetallsalze der S-Farbstoffe mit der Lsg. eines geeigneten Metallsalzes unter Zufügung oder gleichzeitiger Bildung eines Substrates und erhitzt bis zur vollständigen Bildung des Lackes. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines gelben substantiven Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 151768][3]). — 1-Acet-2, 4-dinitronaphtylamin wird mit Eisen und Essigsäure reduziert und das erhaltene Monoacettriamidonaphtalin mit Schwefel bei etwa 160° verschmolzen. Es resultiert ein ungebeizte Wolle gelb färbender *Schwefelfarbstoff*. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines orangegelben Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 152027][4]). — Der orangegelbe *Schwefelfarbstoff* wird erhalten, wenn man den aus 1, 2, 4-Toluylendiaminmonorhodanat erhältlichen Amidotolylthioharnstoff mit Schwefel auf 200 bis 250° erhitzt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines orangefarbigen Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 153916][5]). — Zur Gewinnung des *Schwefelfarbstoffes* wird der aus m-Toluylendiamin und Kaliumcyanat entstehende Toluylendiharnstoff mit Schwefel erhitzt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 153130][6]). — Wird das durch Oxydation von pp_1-Diamidodiphenylamin mit Phenol entstehende Indophenol nach der Reduktion zu Di-p-oxyphenyl-pp_1-diamidodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatrium in wäss. oder alkoh. Lsg. erhitzt, so bildet sich ein blauer *Schwefelfarbstoff*. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 153994][7]). Das durch Oxydation von pp'-Diamidodiphenylamin (1 Mol.) mit Phenol (1 Mol.) und darauffolgendes Reduzieren des dabei entstandenen Indophenols erhältliche *p-Oxyphenyl-pp'-diamidodiphenylamin* wird mit S und Na_2S in wäss. oder alkoh. Lsg. erhitzt. *Oett.*

---

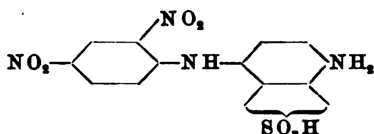
[1]) Patentbl. 25, 1133. — [2]) Daselbst, S. 691. — [3]) Daselbst, S. 1015. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 1502. — [6]) Daselbst, S. 1246. — [7]) Daselbst, S. 1659.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 156177][1]). — Man erhitzt 2, 2_1-Diamido-4, 4_1-oxaltoluid mit S auf Temperaturen über 170°. *Oett.*

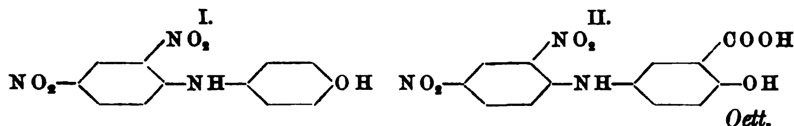
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt bläulicholivgrün bis olivgelbbraun färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen. [D. R.-P. Nr. 148024][2]). — Man erhält bläulicholivgrün bis olivgelbbraun färbende Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen von p-Amidophenol, sowie seiner Derivate und Substitutionsprodd. mit Alkalipolysulfiden, Schwefelalkalien und S, Alkalien sowie deren Carbonaten und S usw. bei Ggw. von metallischem Cu. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger substantiver Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 146914][3]). — Statt der Thioharnstoffderivate des Patentes Nr. 139429[4]) werden die Harnstoffderivate der Diamine mit S und Schwefelalkali verschmolzen. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger substantiver Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 147862][5]). — Man verschmilzt mol. Gemische der Dinitro-p-amidodiphenylaminosulfosäuren



mit Dinitrooxydiphenylamin (I) oder Dinitro-p-oxydiphenylamincarbonsäure (II) nach dem Verfahren des Patentes Nr. 141970[6]) mit S und Schwefelalkalien.



Oett.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen blauen Farbstoffes. [D. R.-P. Nr. 148341][7]). — Durch Verschmelzen des durch Kochen der Nitroamidooxydiphenylamincarbonsäure mit CS_2 erhältlichen Thiofarbstoffes[8]) mit S und Na_2S, Lösen der Schmelze in W. und Fällen des Farbstoffes aus der mit NaOH oder NaCl versetzten Lsg. durch Einleiten von Luft erhält man einen *blauen schwefelhaltigen Farbstoff.*

Nach einem weiteren Patent derselben Firma „*Verfahren zur Darstellung eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes*“, [D. R.-P. Nr. 148342][9]) wird statt des aus dem o-Amido-p-nitro-p'-oxydiphenylamin erhältlichen Thioharnstoffs der aus dem op-Diamido-p'-oxydiphenylamin durch Kochen mit CS_2 entstehende Thioharnstoff mit S und Na_2S verschmolzen. *Oett.*

[1]) Patentbl. 25, 1845. — [2]) Daselbst, S. 210. — [3]) Daselbst, S. 6. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1750. — [5]) Patentbl. 25, 183. — [6]) JB. f. 1903, S. 1750. — [7]) Patentbl. 25, 297. — [8]) Daselbst 24, 512 u. 781; JB. f. 1903, S. 1749. — [9]) Patentbl. 25, 297.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Schwefelfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 150834][1]). — Ein Gemisch von o-Nitrophenol und p-Phenylendiamin bzw. der bei der Schwefelalkalischmelze p-Phenylendiamin ergebenden Prodd. wird mit S und Schwefelnatrium im Verhältnis von Natriumtetrasulfid verschmolzen. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 156478][2]). — Das aus Acetylamido-o-phenol und p-Phenylendiamin erhältliche Indophenol gibt, mit S und Na_2S verschmolzen, einen *blauen Schwefelfarbstoff.* *Oett.*

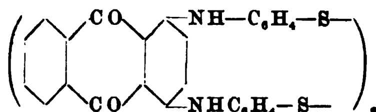
Richard Lauch in Berlin. Verfahren zur Darstellung dunkelblauer bis schwarzer Schwefelfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 147635][3]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 144119 [4]) wendet man bei entsprechend längerer Einwirkungsdauer Temperaturen von nur 100 bis 140° an und vermehrt vorteilhaft den Zusatz des Verdünnungsmittels (Glycerin). *Oett.*

Heinrich Löster in Wien. Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 146915][5]). — Die durch Einw. von Oxydationsmitteln auf ein Gemenge von m- bzw. p-Nitranilin mit Aminen (Anilin und dessen Homologen, Naphtylaminen, hydroxylierten Aminen, Diaminen, Amidodiphenylaminen usw.) erhaltenen Prodd. werden mit S und Schwefelalkalien oder ähnlich wirkenden Mitteln auf höhere Temperaturen erhitzt. *Oett.*

P. Friedländer u. F. Mauthner. Zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe [6]). — Nach den Ausführungen der Vff. ist die Löslichkeit der Schwefelfarbstoffe in Schwefelalkalien auf die Ggw. von Mercaptan oder Disulfidgruppen zurückzuführen; da die Disulfide durch Na_2S leicht zu Mercaptanen aufgespalten werden, diese aber wiederum leicht zu Disulfiden oxydiert werden, so erfolgt beim Färbeprozeß auf der Faser durch Luftoxydation Rückbildung der Disulfide, ein Vorgang, der die Waschechtheit der Schwefelfarbstoffe bedingt. Nach Ansicht der Vff. ist die Fähigkeit, ungebeizte Baumwolle zu färben, keine charakteristische Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe; sie dürfte vielmehr auf physikalische Eigenschaften zurückzuführen sein. Folgende Bedingungen müssen erfüllt sein, damit ein Schwefelfarbstoff zustande kommt: Es muß vorhanden sein 1. 1 Mol. mit einer oder mehreren chromophoren Gruppen. 2. Disulfidgruppen in diesem Mol. 3. Die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in Na_2S-Lsg. anzufärben. Vff. beschreiben folgende neuen Farbstoffe: I. Schwefelhaltige Azofarbstoffe. 1. Farbstoff aus 2 Moll. Naphtionsäure mit 1 Mol. Dioxyphenyldisulfid; gelbbraun, swl. in W., hat zur Baumwolle keine Affinität. 2. Farbstoff aus Benzidin und 1 Mol. Dioxydiphenyldisulfid, färbt Baumwolle in Alkalilsg. bräunlich orange, in Na_2S-Lsg. violett; die Färbung geht an der Luft in Braunorange zurück. 3. Farbstoff aus Benzidin und 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. Dioxydiphenyldisulfid; fast unl. in Alkalien, wl. in Na_2S. II. Chinonimidderivate, welche SH bzw. SS-Gruppen enthalten. Durch Erhitzen des $FeCl_3$-Doppelsalzes des Phenazthioniums mit über-

[1]) Patentbl. 25. 789. — [2]) Daselbst, S. 1845. — [3]) Daselbst, S. 113. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1751. — [5]) Patentbl. 25, 28. — [6]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chem. 3, 333—337.

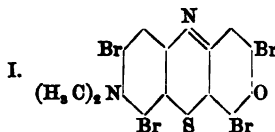
schüssigem o-Diaminodiphenyldisulfid entsteht eine braungelbe Leukoverb., welche durch Oxydation einen blauen Farbstoff liefert, l. in Na_2S-Lsg. unter Reduktion, gibt Küpe; ebenso verhält sich der analoge Farbstoff aus Gallocyanin. III. Schwefelhaltige Anthrachinonfarbstoffe. Durch Kondensation von o-Diaminodiphenyldisulfid mit Chinizarinhydrür entsteht unter gleichzeitiger Oxydation ein blauer Farbstoff, $(C_{26}H_{16}O_2N_2S_2)_2$, Smp. über 280°. Konstitution:



Vff. beschreiben ferner *o-Chlorphenylmercaptan*, C_6H_5ClS (aus o-Chlorbenzolsulfochlorid mit Sn + HCl). Smp. 205 bis 206°. *o-Dichlordiphenyldisulfid*, $C_{12}H_8O_2S_2$, Smp. 89 bis 90°, aus vorstehendem durch J und Alkali. Die von Otto als o-Chlorphenylmercaptan und o-Dichlorphenyldisulfid beschriebenen Verbb. sind p-Verbb. [1]). Vff. geben eine verbesserte Vorschrift zur Darst. von Thiobrenzcatechin. Bei der Einw. von o-Diazophenol auf xanthogensaures Kalium entsteht außer dem normalen Xanthogenat *Thiocarbonylthiobrenzcatechin*, $C_6H_4<^{S}_{O}>CS$, $= C_7H_2OS_2$, Smp. 99,5°. *Schm.*

L. Pelet und V. Garuti. Volumetrische Bestimmung des Methylenblaus [2]). — Vff. verwandeln die gravimetrische Bestimmung der Farbstoffe nach Seyewetz in eine volumetrische und titrieren *Methylenblau* mit Kristallponceau, Carmin, Pyraminorange und Bauwollbraun. Kristallponceau liefert die besten Resultate. 2 Moll. Blau vereinigen sich mit 1 Mol. Ponceau zu der Verb. $C_{52}H_{50}O_7N_8S_4$, 1 Mol. Blau vereinigt sich mit 1 Mol. Carmin zu der Verb. $C_{33}H_{36}O_{10}N_3S$. *Fro.*

R. Gnehm und F. Kaufler. Zur Kenntnis des Immedialreinblaus [3]). — Das *Immedialreinblau* aus p-Dimethylamido-p-oxydiphenylamin, Schwefel und Schwefelnatrium wird durch vorsichtige Behandlung mit Kaliumbromat und HBr im Rohr in eine *Verb.* $C_{14}H_8ON_2SBr_4$, dunkelviolette Körner aus Nitrobenzol, verwandelt. Da die neue Verb. noch zwei an N gekettete Methyle enthält, wird sie als *Tetrabromdimethylamidothiazon* (I) angesprochen, wobei die Stellung der Bromatome aber nicht nachgewiesen ist. Der Körper läßt sich zu einem Leukokörper reduzieren, welcher leicht wieder in den Farbstoff übergeht. Essigsäureanhydrid verändert den Farbstoff nicht für sich, wohl aber in Ggw. eines Reduktionsmittels, indem ein farbloses Leukoacetylderivat entsteht. Mit Natriumchlorat und HCl liefert das Immedialreinblau *Tetrachlorchinon*, $C_6O_2Cl_4$, Smp. 292°. *Fro.*



R. Gnehm und F. Kaufler. Zur Kenntnis des Immedialreinblaus. II. [4]). — Die Verb. $C_{14}H_8ON_2SBr_4$, welche Vff. aus Immedialrein-

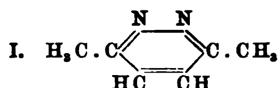
---

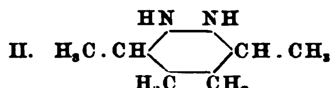
[1]) Ann. Chem. **143**, 109. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1094—1097. — [3]) Ber. **37**, 2617—2623. — [4]) Daselbst, S. 3032—3033.

blau erhalten haben, kann auch aus *Methylenviolett* mit Kaliumbromat und H Br dargestellt werden. Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Prodd. wird durch eine Reihe spektroskopischer Untersuchungen erwiesen. *Fro.*

Diazin- und Triazingruppen.

C. Paal und Carl Koch. Über das 3,6-Dimethylpyridazin [1]). — 3,6-Dimethylpyridazindicarbonsäure wird aus ihrem Ester durch die berechnete Menge alkoh. KOH gewonnen und mit der 10fachen Menge 5 %iger HCl im Rohr erhitzt und liefert so das Dimethylpyridazin. — 3,6-Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester wird durch salpetrige Säure zu *Dimethylpyridazinmonocarbonsäureester*, Sdp. 243°, oxydiert. dieser wird verseift und liefert bei der Spaltung im Rohr dasselbe *3,6-Dimethylpyridazin* (I), Sdp. 214 bis 215°, $Sdp._{20}$ 109 bis 110°, Smp. 32°, dessen Salze, $C_6H_8N_2 . HCl$, bei 184°, $C_6H_8N_2 . HAuCl_4$ bei 170°, $(C_6H_8N_2)_2H_2PtCl_6$ über 200° und $C_6H_8N_2 . HCl . 2 HgCl_2$ bei 140° schm.





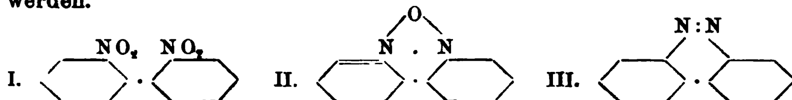
Mit $HgCl_2$ vereinigt sich das freie Dimethylpyridazin zu dem Additionsprod. $C_6H_8N_2 . HgCl_2$, Smp. 115°. Das Pikrat, $C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, schm. bei 164°. Durch Na und A. wird das Dimethylpyridazin zu *3,6-Dimethylhexahydropyridazin (3,6-Dimethylpiperidazin)* (II), $C_6H_{14}N_2$, Sdp. 180°, red., dessen Chlorhydrat $C_6H_{14}N_2 . HCl$, bei 164° schm. *Fro.*

W. Borsche und M. Spannagel. α,β-Diacylpropionsäureester und primäre Hydrazine. [Erste Abhandlung] [2]). — Vff. studierten die Einw. von primären Hydrazinen auf Phenacylacetessigester, Acetonylacetessigester und Phenacylbenzoylessigester. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf den Phenylacetessigester wurde das *Monophenylhydrazon* des *Phenacylacetessigesters* erhalten, welches beim Schmelzen in den *2-Methyl-1,5-diphenyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-3-carbonsäure-Äthylester* übergeht und beim Verseifen dieselbe Säure liefert wie das Phenacylacetessigestermonophenylhydrazon bei der Verseifung. Beim Schmelzen mit KOH liefert der Ester *α'-Phenylpyrrol-$\alpha\,\beta$-dicarbonsäure*. Bei der Einw. von Semicarbazid auf den Phenacylacetessigester, die ähnlich wie bei dem Phenylhydrazin verlief, ließ sich das primäre Rk.-Prod. nicht isolieren, es entstand sofort die cyklische, aus gleichen Moll. der Komponenten durch Austritt von 2 H_2O sich bildende Verb., der *2-Methyl-5-phenyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-1,3-dicarbonsäure-1-amid-3-Äthylester*. Acetonylacetessigester gab mit Phenylhydrazin nur ein zähes Öl, mit Semicarbazid dagegen den *2,5-Dimethyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-1,3-dicarbonsäure-1-amid-3-Äthylester*. Phenacylbenzoylessigester endlich lieferte mit Phenylhydrazin nur ein Harz und mit Semicarbazid unter Austritt von 1 Mol. W. ein *normales Monosemicarbazon*. *Phenacylacetessigestermonophenylhydrazon*, $C_{20}H_{22}N_2O_3$, weiße, verfilzte Nädelchen

[1]) Ber. 37, 4382—4387; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1753 ff. — [2]) Ann. Chem. 331, 298—318.

aus sd. A., Smp. 152°, gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. *2-Methyl-1,5-diphenyl-Δ^{2,5}-dihydropyridazin-3-carbonsäure-Äthylester*, $C_{20}H_{20}N_2O_2$, durch Erhitzen des Phenylhydrazons auf 160 bis 170°, wohlausgebildete, derbe, farblose Kristalle aus Methyl-A., Smp. 114 bis 116°. *2-Methyl-1,5-diphenyl-Δ^{2,5}-dihydropyridazin-3-carbonsäure*, $C_{18}H_{16}N_2O_2$, aus dem Ester oder dem Phenylhydrazon durch Verseifung, farblose Nädelchen aus verd. A., Smp. 185 bis 186°. *α'-Phenylpyrrol-αβ-dicarbonsäure*, $C_{12}H_9NO_4$, aus dem Ester durch Schmelzen mit KOH, weiße Nädelchen aus verd. Methyl-A., Smp. 250°. *2-Methyl-5-phenyl-Δ^{2,5}-dihydropyridazin-1,3-dicarbonsäure-1-amid-3-Äthylester*, $C_{15}H_{17}N_3O_3$, weiße, verfilzte Nädelchen aus A., Smp. 254,5°, gibt mit Anilin das *Methylphenyldihydropyridazindicarbonsäureäthylesteranilid*, $C_{21}H_{21}N_3O_3$, farblose Kristalle aus A., Smp. 192°. *2,5-Dimethyl-Δ^{2,5}-dihydropyridazin-1,3-dicarbonsäure-1-amid-3-Äthylester*, $C_{10}H_{15}N_3O_3$, farblose Kristalle aus sd. A., Smp. 230°. *Phenacylbenzoylessigester*, $C_{19}H_{18}O_4$, Darst. nach der Vorschrift von Paal[1]), prachtvolle, farblose Kristalle aus A., Smp. 69 bis 72°. *Phenacylbenzoylessigestermonophenylhydrazon*, $C_{20}H_{21}N_3O_4$, farblose Nädelchen aus A., Smp. 138 bis 140°. *3-Phenylpyrazoloncarbonsäureamid*, $C_{10}H_9N_3O_2$, aus Benzoylessigester und Semicarbazid, Smp. 184 bis 185°. *Wt.*

F. Ullmann und P. Dieterle. Studien in der Diphenazonreihe[2]). — Durch Reduktion des o-Dinitrobiphenyls (I) und seiner Substitutionsprodd. mit Schwefelnatrium entsteht Diphenazonoxyd (II) und dessen Substitutionsprodd. Diese wieder können elektrolytisch oder durch Zinnchlorür und HCl zu den Diphenazonen (III) weiter reduziert werden.



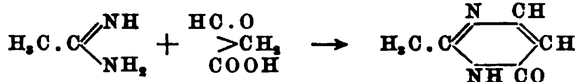
So erhält man aus 2,2'-Dinitrobiphenyl (I) das *Diphenazonoxyd* (II), $C_{12}H_8ON_2$, Smp. 139° (Täuber hat 152° angegeben), und *Diphenazon* (III), $C_{12}H_8N_2$, welches mit Dimethylsulfat und $ZnCl_2$ in das *Chlorzinkdoppelsalz des Diphenazonchlormethylats*, $(C_{13}H_{11}N_2Cl)_2ZnCl_2$, Smp. 235°, übergeführt wird; ebenso aus 2,2'-Dinitro-4,4'-ditolyl das *3,8-Dimethyldiphenazonoxyd*, $C_{14}H_{12}ON_2$, Smp. 209°, und *3,8-Dimethyldiphenazon*, $C_{14}H_{12}N_2$, Smp. 188°, dessen Nitrat bei 166° schm. und das analog ein *Chlorzinkdoppelsalz des 3,8-Dimethyldiphenazon-5-chlormethylats*, $(C_{14}H_{12}N_2CH_3Cl)_2ZnCl_2$, Smp. 231°, liefert. Durch elektrolytische Reduktion des Dinitrobenzidins wird *3,8-Diaminophenazon*, $C_{12}H_{10}N_4$, Smp. 265°, bereitet. Durch Erhitzen von Dimethylanilin mit H_2SO_4 und Terpentinöl auf 190 bis 200° wird *4,4-Tetramethyldiaminobiphenyl*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3)_2$, Smp. 197°, aus Bzl. gewonnen und mittels H_2SO_4 und HNO_3 in *2,2'-Dinitro-4,4'-tetramethyldiaminobiphenyl*, $C_{16}H_{18}O_4N_2$, Smp. 229,5° aus Xylol oder Eisessig, übergeführt. Durch Schwefelnatrium wird diese Dinitroverb. zu *3,8-Tetramethyldiaminodiphenazonoxyd*, $C_{16}H_{18}ON_4$, Smp. 242°, red., welches sowohl elektrolytisch, wie auch durch $SnCl_2$ in *3,8-Tetramethyldiaminodiphenazon*,

[1]) Ber. 21, 1485; JB. f. 1888, S. 2105 ff. — [2]) Ber. 37, 23—36.

$C_{16}H_{18}N_4$, Smp. 276°, verwandelt werden kann. Dasselbe Diphenazon kann durch elektrolytische Reduktion des Dinitrotetramethyldiaminobiphenyls gewonnen werden, sein Chlorhydrat schm. bei 236°, sein Nitrat bei 238°. Wird das Dinitrotetramethyldiaminobiphenyl aber mit $SnCl_2$ und HCl red., so verwandelt es sich in *2,2'-Diaminotetramethyldiaminobiphenyl*, $C_{16}H_{22}N_4$, Blättchen aus Bzl.-Ligroin, Smp. 166°. Analog werden bereitet *2,2'-Dinitro-4,4'-tetraäthyldiaminobiphenyl*, $C_{20}H_{26}N_4O_4$, Smp. 132° (Eppstein gibt 114° an), und *3,8-Tetraäthyldiaminodiphenazon*, $C_{20}H_{26}N_4$, Smp. 184°, sowie aus Anisidin, *4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-6,6'-dinitrobiphenyl*, $C_{14}H_{14}N_4O_6$, Smp. 222°, und *3,8-Diamino-2,9-dimethoxydiphenazon*, $C_{14}H_{14}O_2N_4$, Smp. 244°, dessen Chlorhydrat zweisäurig zu sein scheint. *Fro.*

S. Gabriel und J. Colman. Zur Darstellung des 2,4,6-Trichlorpyrimidins [1]). — Das Trichlorpyrimidin entsteht aus Barbitursäure und $POCl_3$ bei 130 bis 140°, wie Gabriel früher angegeben hat. Nach Grimaux entsteht Barbitursäure aus Harnstoff, $POCl_3$ und Malonsäure bei 100°. Vff. weisen nach, daß ein nach Barbaux hergestelltes Gemisch nach 2 stündigem Erhitzen auf 100° 20 Proz. *Trichlorpyrimidin*, Sdp. 213°, enthält. Die Ausbeute an Trichlorpyrimidin nach dem Verfahren von Gabriel wird verbessert, wenn das bei 130 bis 140° entstandene Prod. nicht in W. gegossen, sondern im Vakuum fraktioniert wird. *Fro.*

S. Gabriel. Über 2-Methylpyrimidin [2]). — Um das Verhalten der am Pyrimidinring sitzenden Methylgruppen gegen HNO_3 zu prüfen, läßt Vf. 5-Methylpyrimidin, das später beschrieben wird, darstellen und beschreibt in vorliegender Abhandlung die Darst. des 2-Methylpyrimidins. Aus Na-Formylessigester und HCl-Acetamidin entsteht nach dem Schema:



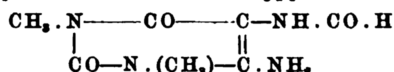
2,6-Methyloxypyrimidin, $C_5H_6N_2O$, Nadelbüschel aus A., Smp. 212°, welches aus W. mit $1^1/_2$ H_2O kristallisiert und das Chloroplatinat, $(C_5H_6N_2O)_2H_2PtCl_6$, liefert. Mit $POCl_3$ liefert das Methyloxypyrimidin *2,6-Methylchlorpyrimidin*, $C_5H_5N_2Cl$, $Sdp._{768}$ 168°, Smp. 59 bis 60°, Rhomben aus P.Ä., dessen Chlorhydrat, $C_5H_6N_2Cl_2$, sich bei 180° rasch verflüchtigt. Mit NH_3 setzt sich das Methylchlorpyrimidin in alkoh. Lsg. im Rohr bei 100° in *2,6-Methylamidopyrimidin*, $C_5H_7N_3$, Rhomben aus Aceton, Smp. 205°, um, dessen Nitrat, $C_5H_7N_3.HNO_3$, sich bei 213 bis 214°, dessen Goldsalz sich bei 203°, dessen Chloroplatinat sich bei 248 bis 250° zers. Durch Zinkstaub und W. wird das Methylchlorpyrimidin red. Das Reduktionsprod., über die $HgCl_2$-Verb. gereinigt, ist das *2-Methylpyrimidin*, $C_5H_6N_2$, $Sdp._{758}$ 138°, Smp. —4 bis —5°, dessen Chlorhydrat sll. in W. ist, dessen Pikrat bei 106 bis 107°, dessen Goldsalz bei 124° schm. *Fro.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Monoformyl-1,3-dimethyl-4,5-diamido-2,6-

---

[1]) Ber. 37, 3657—3658; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1758. — [2]) Ber. 37, 3638—3643; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1758.

dioxypyrimidin. [D. R.-P. Nr. 148208][1]). — Durch Einw. von Methylierungsmitteln auf Monoformyl-4,5-diamido-2,6-dioxypyrimidin oder Monoformyl-3-methyl-4,5-diamido-2,6-dioxypyrimidin erhält man *Monoformyl-1,3-dimethyl-4,5-diamido-2,6-dioxypyrimidin*,



Das erhaltene Prod. ist wertvoll zur synthetischen Darst. von Theophyllin. *Oett.*

Treat B. Johnson und Samuel H. Clapp. Untersuchungen über Pyrimidin. Synthese von 2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin (6. Mitteilung [2]). — Zur Darst. dieser Verb. wurde Guanidin mit dem Na-Salz des Formylpropionsäureesters kondensiert. In der ersten Phase dieser Rk. entsteht ein Acrylsäureester, hieraus die freie Säure, und diese kondensiert sich unter Wasseraustritt zu dem Pyrimidin. Diese Säure existiert in zwei cis-trans-isomeren Formen. Das Na-Salz des Oxymethylenhippursäureesters wurde mit Pseudoäthylthioharnstoff unter Bildung von 2-Äthylmercapto-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin kondensiert. Ferner wurde Ameisensäureester mit Phtalimidoäthylacetat zu dem Na-Salz des Formylphtalimidoäthylacetats kondensiert. Dieses bildet mit Pseudoäthylthioharnstoff 2-Äthylmercapto-5-phtalimido-6-oxypyrimidin. — *2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_5H_7ON_3$, aus w. W. in dicken oder langen, schlanken Prismen, Smp. 320 bis 321°. Bildet ein *Hydrochlorid*, *Pikrat*, *Sulfat*, *Platinchloriddoppelsalz*. — *Trans-α-methyl-β-guanidinacrylsäure*, $C_5H_9O_2N_3$, dicke Prismen, Smp. 329 bis 332° unter Zers. — *Cis-α-methyl-β-guanidinacrylsäure*, $C_5H_9O_2N_3$, Prismen, Smp. 319 bis 320°. — *Kondensation von Äthylformiat mit Phtalimidoäthylacetat. 2-Äthylmercapto-5-phtalimido-6-oxypyrimidin*, $C_{14}H_{11}O_3N_3S$, aus A. in rhombischen Platten vom Smp. 230 bis 231°. — *2-Äthylmercapto-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin*, $C_{13}H_{13}O_2N_3S$, aus A. in Nadeln vom Smp. 238 bis 239°. *Ba.*

Henry L. Wheeler und George S. Jamieson. Untersuchungen über Pyrimidine. 2-Oxy-4,6-diaminopyrimidin (7. Mitteilung [3]). — 2-Thiobarbitursäure wurde durch Na-Äthylat und Methyljodid in alkoh. Lsg. in 2-Methylmercapto-4,6-dioxypyrimidin übergeführt und dieses mit 2 Moll. PCl_5 oder besser $POCl_3$ in 2-Methylmercapto-4,6-dichlorpyrimidin verwandelt. Beim Behandeln des Dichlorids mit alkoh. NH_3 bei 125 bis 190° wird unter Entfernung eines Cl-Atoms 2-Mercapto-4-chlorcytosin gebildet. Über 190° entsteht 2,4,6-Triaminopyrimidin (Gabriel [4]). Beim Kochen mit HCl geht das 2-Mercapto-4-chlorcytosin in 4-Chlorcytosin über, dieses lieferte aber beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 nicht das gewünschte Prod. Aus 2-Thio-4,6-diaminopyrimidin dagegen konnte das 2-Oxy-4,6-diaminopyrimidin durch Methyljodid, Behandeln mit NH_3 und Kochen mit HCl dargestellt werden. Bei längerer Einw. von HCl entsteht Barbitursäure. — Experimenteller Teil. *2-Methylmercaptobarbitursäure*, $C_5H_6O_2N_2S$, Nadeln aus W., wl. in w. W., noch weniger in A., schm. noch nicht bei 300°. — *2-Methyl-*

[1]) Patentbl. 25, 564. — [2]) Amer. Chem. J. 32, 130—145. — [3]) Daselbst, S. 342—357. — [4]) Ber. 34, 3364.

mercapto-4,6-dichlorpyrimidin, $C_5H_4N_2SCl_2$, Prismen aus A., ll. in Ä., A., P.Ä., Smp. 41 bis 42°, Sdp.$_{14}$ 135 bis 136°. — *2-Methylmercapto-4-chlor-6-aminopyrimidin*, $C_5H_6N_3SCl$, aus W. farblose Nadeln, Smp. 127 bis 128°. — *4-Chlorcytosin*, $C_4H_4ON_3Cl$, aus W. in Prismen oder Nadeln, Smp. über 300°, l. in W. — *2-Methylmercapto-4,6-diaminopyrimidin*, $C_5H_8N_4S$, schlanke Prismen, Smp. 185 bis 186°. — *2-Oxy-4,6-diaminopyrimidin*, $C_4H_6ON_4$, schlanke rechtwinklige Prismen. — *Pikrat*, dünne Tafeln, schm. bei 210 bis 214°. — *2-Methylmercaptoviolursäure*, $C_5H_5O_3N_3S$, rote Prismen. — *2-Methylmercaptouramil*, $C_5H_7O_2N_3S$, Smp. über 301°, wl. im W. oder HCl, l. in NaOH. — *2-Thio-5-methylbarbitursäure*, $C_5H_6O_2N_2S$, dünne Platten, Smp. 244°. — *2-Thio-5-äthylbarbitursäure*, $C_6H_8O_2N_2S$, aus W. lange nadelförmige Prismen, Smp. 190 bis 191°. — *2-Methylmercapto-4,6-dioxy-5-methylpyrimidin*, $C_6H_8O_2N_2S$, kurze Prismen. — *2-Methylmercapto-4,6-dioxy-5-äthylpyrimidin*, $C_7H_{10}O_2N_2S$, Smp. 257° unter Aufbrausen. — *2-Methylmercapto-4,6-dioxy-5-äthylpyrimidin*, $C_6H_6N_2SCl_2$, farblose Prismen, Smp. 64°. — *2-Methylmercapto-4-chlor-5-methyl-6-äthoxypyrimidin*, $C_8H_{11}ON_2SCl$, farblose Prismen, Smp. 85°. — *2-Methylmercapto-4-chlor-5-methyl-6-methylaminopyrimidin*, $C_7H_{10}N_3SCl$, Smp. 157°. — *5-Dimethylaminouracil*, $C_6H_9O_2N_3$, farblose Platten, Smp. 297°. — *4-Methyl-5-methylaminouracil*, $C_6H_9O_2N_3$, Smp. 214°. — *Monohydrochlorid*, Smp. 273°. — *2-Methylmercapto-4,6-dimethylpyrimidin*, $C_7H_{10}N_2S$, Smp. 23 bis 24°, Sdp.$_{38}$ 144°, Sdp.$_{14}$ 123 bis 125°. — *2-Oxy-4,6-dimethylpyrimidin*, Smp. 198 bis 199°. *Ba.*

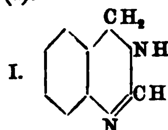
Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson. Untersuchungen über Pyrimidinderivate. 5-Methylcytosin (5. Mitteilung [1]). — Zur Darst. von 5-Methylcytosin wurde das Äthylbromidadditionsprod. des Thioharnstoffs in wäss. Lsg. mit der äquimol. Menge Alkali behandelt und das Na-Salz des Formylpropionsäureesters zugesetzt. Das so entstehende 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin wurde mit PCl_5 in die entsprechende Chlorpyrimidinverb. verwandelt, die bei Einw. von konz. alkoh. NH_3 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-aminopyrimidin gibt. Dieses wird dann durch Kochen mit Halogenwasserstoff in das Halogenwasserstoffsalz des 2-Oxy-5-methyl-6-aminopyrimidins übergeführt (5-Methylcytosin). Es kann mit H_2SO_4 in Thymin zers. werden und bildet basische Salze. Durch Phosphorwolframsäure wird es gefällt. Bei Einw. von HNO_3 findet Nitrierung statt, wahrscheinlich unter Bildung eines Nitramids. — *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_7H_{10}ON_2S$, aus w. W. in schlanken Prismen, Smp. 158 bis 159°. — *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin*, $C_7H_9N_2SCl$, Sdp.$_{17}$ 146 bis 147°. — *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-aminopyrimidin*, $C_7H_{11}N_3S$, aus wäss. A. in farblosen Tafeln und Prismen, Smp. 96 bis 97°. — *2-Äthylmercapto-6-äthoxypyrimidin*, $C_8H_{12}ON_2S$, Sdp.$_{18}$ 137 bis 138°. — *Cytosindihydrochlorid*, $C_4H_5 . ON_3 . 2\,HCl$, farblose Prismen. — *5-Methylcytosinmonohydrochlorid*, $C_5H_7ON_3 . HCl$, farblose Tafeln, Smp. 288° unter Zers. — *5-Methylcytosin*, $(C_5H_7ON_3)_2 . H_2O$, farblose Kristalle, geben beim Erhitzen Wasser ab, gibt ferner ein *basisches Hydrochlorid*, *basisches Hydrobromid*, *Acetylverb.*, *Pikrat*, *Chloroplatinat*. — 2-Äthyl-

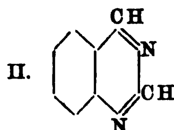
[1]) Amer. Chem. J. 31, 591—606.

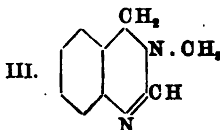
mercapto-5-brom-6-oxypyrimidin, $C_6H_7ON_2SBr$, farblose Prismen, Smp. 189° unter Zers. — *2-Äthylmercapto-5-brom-6-chlorpyrimidin*, $C_6H_6N_2SClBr$, Smp. 27°. — *2-Äthylmercapto-5-brom-6-aminopyrimidin*, $C_6H_8N_3SBr$, Smp. 123 bis 124°. — *5-Bromcytosin*, $C_4H_4ON_3Br$. — *Nitrocytosin*, $C_4H_4O_3N_4$, farblose kleine Nadeln. *Ba.*

T. Haga und R. Majima. Über einige Anhydrobasen aus Diaminen der Fettreihe[1]). — Nach der Methode von A. Ladenburg[2]) wurde aus salzsaurem Trimethylendiamin, dessen Smp. Vff. bei 243° fanden, und Natriumacetat *Äthenyltrimethylendiamin (μ-Methyltetrahydropyrimidin)*, $(CH_2)_3<{N \atop NH}>C.CH_3$, erhalten. Die freie Base ist kristallisiert, Smp. 72 bis 74°, Sdp.$_{12}$ 120 bis 126°, l. in W., A., Chlf., wl. in Ä. und Bzl. Sie wird am besten mit Hilfe des gut kristallisierenden Nitrats, $C_5H_{11}N_3O_3$, Smp. 109 bis 110°, gereinigt. Außer diesem wurden noch folgende Salze dargestellt. Das Oxalat, $C_7H_{12}O_4N_2$, Nadeln, Smp. 119°, hygroskopisch. Das Pikrat, $C_{11}H_{13}N_5O_7$, gelbe Prismen, Smp. 152°, ll. in heißem W., weniger l. in kaltem W. Das Chloroplatinat, $C_{10}H_{22}N_4PtCl_6$, orange gefärbte Prismen, Smp. 206 bis 207° (unter Zers.), l. in W. Das Harnsäuresalz, weiße, kleine Oktaëder (aus A.), in weniger als 4 Tln. W. l. Als Nebenprod. der Rk. entsteht *Diacetyltrimethylendiamin*, dessen Smp. nicht bei 79° [3]) sondern bei 101° liegt. Durch Schmelzen von Tetramethylendiamin und Na-Acetat erhält man zwei analoge Körper, nämlich *Diacetyltetramethylendiamin*, $(CH_2)_4(NH.COCH_3)_2$, Prismen, Smp. 137°, l. in W. und A., unl. in Ä., l. in heißem Chlf., und *Äthenyltetramethylendiamin*. Die freie Base konnte wegen der geringen Ausbeute nicht näher untersucht werden; dagegen wurde isoliert ihr Golddoppelsalz, $C_6H_{12}N_2.HAuCl_4$, Smp. 157°, in heißem W. l., weniger in kaltem, ihr Pt-Doppelsalz, $2\,C_6H_{12}N_2, H_2PtCl_6$, und ihr Pikrat, $C_6H_{12}N_2, C_6H_3N_3O_7$, Smp. 138°, ll. in W. und A. *Fu.*

S. Gabriel und J. Colman. Zur Kenntnis des Chinazolins. II[4]). — Die vor Jahresfrist gegebene Darst. des Chinazolins verbessern Vff. dahin, daß statt 33 Proz. nunmehr 72 Proz. der theoretischen Ausbeute erhalten werden. Zu dieser Darst. wird zunächst o-Nitrobenzylamin mit HJ and P zu *o-Amidobenzylaminjodhydrat* red.: $O_2N.C_6H_4.CH_2NH_2 \longrightarrow H_2N.C_6H_4.CH_2NH_2$, und das entstandene Jodhydrat mit absoluter Ameisensäure und Na-Formiat gekocht. So entsteht *Dihydrochinazolinsalz* (I).





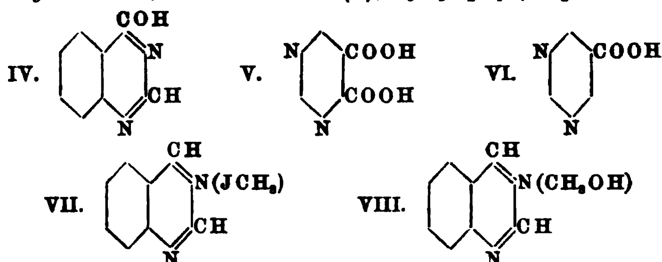


Dieses Salz wird mit KOH und Ferricyankalium oxydiert und so *Chinazolin* (II) gewonnen. Analog kann o-Nitrobenzylmethylamin mit HJ und P zu dem von Busch bereits beschriebenen *o-Amidobenzylmethylamin*, $H_2N.C_6H_4.CH_2.NHCH_3$, red. und dieses in *Dihydro-*

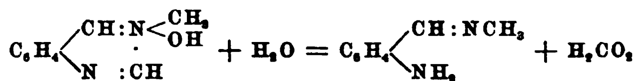
---

[1]) J. College of science, Imperial University of Tokyo **19**, Artikel 7, 10 S. — [2]) Ber. **27**, 2952. — [3]) H. Strache, Ber. **21**, 2365. — [4]) Ber. **37**, 3643—3656; vgl. JB. f. 1903, S. 1764.

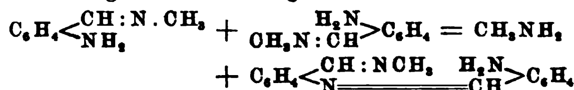
3-methylchinazolin (III), $C_9H_{10}N_2$, Sdp.$_{766}$ 305°, Smp. 91 bis 92°, übergeführt werden. Salze und Oxydationsprod. dieser Base werden dargestellt. — Bei der Oxydation des Chinazolins II entstehen zwei Prodd., deren eines im heterocyklischen Kern oxydiert ist und sich als *4-Oxychinazolin* (IV), $C_8H_6N_2O$, Smp. 214°, bereits von Niementowski dargestellt, erweist, während das andere, über sein Cu-Salz isolierte Prod. *Pyrimidin-5,6-dicarbonsäure* (V), $C_6H_4N_2O_4 + H_2O$, ist.



Diese Säure gibt ihr Kristallwasser bei 100° noch nicht ab, wird von 180° an braun und schm. unter Zers. bei 265°. Die Dicarbonsäure liefert die Salze $(C_6H_4N_2O_4)(NH_4)_2$, Smp. 215°, $C_6H_4N_2O_4Cu + {}^1/_2 H_2O$ und $C_6H_4N_2O_4Ag_2$, gibt bei der Dest. ihres Cu-Salzes *Pyrimidin* und bei der Dest. der freien Säure selbst *Pyrimidin-5-carbonsäure* (VI), $C_5H_4N_2O_2$, Blättchen aus A., die bei 245° sintern und bei etwa 270° schm. — Mit Jodmethyl bildet das Chinazolin *Chinazolin-3-jodmethylat* (VII), $C_8H_6N_2$, welches aus Methylalkohol mit 1 Mol. Holzgeist kristallisiert und bei 125 bis 127° schm. Gegen KOH verhält sich dieses Jodmethylat anders als das des Phtalazins, indem es *Chinazolin-3-methyliumhydroxyd* (VIII), $C_9H_{10}N_2O$, Rhomben, Smp. 163 bis 165°, liefert. Mit HCl liefert die Verb. VIII das *Chinazolinchlormethylat*, Smp. 171 bis 172°. Bei der Dest. mit KOH erleidet das Methyliumhydroxyd eine komplizierte Zers. in mehrere Körper, nämlich Ameisensäure, Methylamin, eine Base $C_8H_{10}N_2$, und eine Base $C_{15}H_{15}N_3$. Primärprodd. der Zers. sind Ameisensäure und die Base $C_8H_{10}N_2$, welche mit *o-Amidobenzalmethylamin*, $H_2N.C_6H_4.CH:NCH_3$, aus o-Amidobenzaldehyd und Methylamin identisch ist. Die erste Zers. verläuft nach der Gleichung:



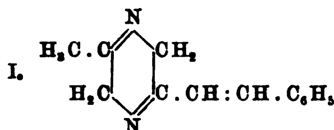
o-Amidobenzalmethylamin erleidet aber bei der Dest. mit KOH, wie auch beim Stehen für sich, wie endlich auch am raschesten beim Übergießen mit HCl eine Umwandlung zur *Base* $C_{15}H_{15}N_3$, Smp. 189 bis 190°, deren chromrotes HCl-Salz der Formel $C_{15}H_{15}N_3 . 2HCl$ entspricht. Bei dieser Umwandlung wird Methylamin abgespalten, und sie dürfte daher nach der folgenden Gleichung verlaufen:



Analog wird aus o-Amidobenzaldehyd und Äthylamin *o-Amidobenzaläthylamin*, $H_2N.C_6H_4.CH:NC_2H_5$, dargestellt und dieses in die homo-

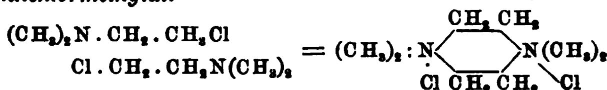
loge *Äthylbase*, $C_{16}H_{17}N_3$, Smp. 152 bis 153,5°, übergeführt, deren zinnoberrotes Chlorhydrat der Formel $C_{16}H_{17}N_3 . 2\,HCl$ entspricht. *Fro.*

Theodor Alexander. Über die Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd [1]). — In der Hoffnung, Methylisochinolin zu erhalten, werden Benzaldehyd und Aminoaceton durch NaOH kondensiert. Es entsteht jedoch hierbei ein Prod. aus 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Moll. Aminoaceton, nämlich die einsäurige *Base* $C_{13}H_{14}N_2$, Sdp.$_{10}$ 151°, deren Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_2 . HCl$, und Chloroplatinat, $(C_{13}H_{14}N_2.HCl)_2PtCl_4$, analysiert werden.

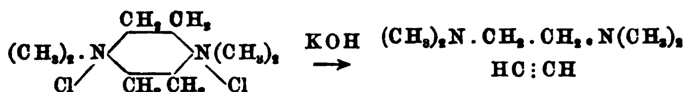


Durch Na in Amylalkohol wird die Base in die zweisäurige *Base* $C_{13}H_{20}N_2$, Sdp.$_{11}$ 153°, übergeführt, deren Chlorhydrat, $C_{13}H_{20}N_2 . 2\,HCl$, analysiert wird. Vielleicht ist die einsäurige Base das Pyrazin (I), dessen Reduktionsprod. eine zweisäurige Base sein muß. *Fro.*

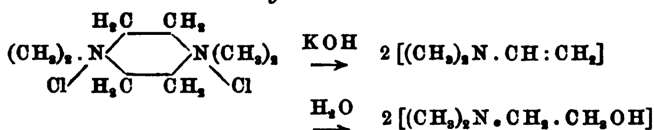
Ludwig Knorr. Über die Synthese eines Piperazinderivates durch Polymerisation des Chloräthylamins und über die Zerlegung der quaternären Salze des Piperazins durch Alkalien [2]). — *Chloräthylamin* polymerisiert sich sowohl für sich, als auch in wäss. Lsg. zu *Dimethylpiperazindichlormethylat.*



Letzteres zerfällt mit Alkalien einerseits in *Acetylen* und *Tetramethyläthylendiamin:*



andererseits in *Äthanoldimethylamin*:

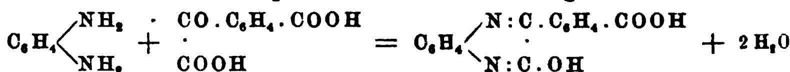


Aus Äthylenoxyd und Dimethylamin entsteht in der Kälte Äthanoldimethylamin, dessen HCl-Salz durch HCl bei 170 bis 180° in *salzsaures Chloräthyldimethylamin*, $C_4H_{10}NCl . HCl$, centimeterlange Prismen aus absolutem A., Smp. 201°, übergeführt wird; das Chloraurat, $C_4H_{10}NCl . HAuCl_4$, schm. bei 140°. Beim Kochen des Chlorhydrats des Chloräthyldimethylamins mit starker KOH entstehen *Acetylen*, charakterisiert als Ag-Verb., und zwei Basen, nämlich *Äthanoldimethylamin*, charakterisiert als Aurat, $C_4H_{11}NO . HAuCl_4$, Smp. 197°, und *Tetramethyläthylendiamin*, identifiziert als Pikrat, $C_6H_{16}N_2 . 2\,C_6H_3N_3O_7$, Zer-

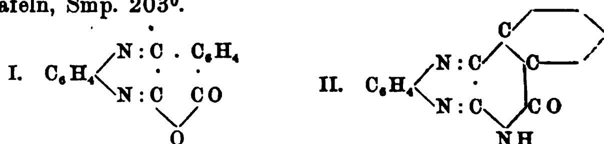
[1]) Wien. Akad. Ber. **113**, 717—724; Monatsh. Chem. **25**, 1073—1080. —
[2]) Ber. **37**, 3507—3519.

setzungsp. 252°, und als Chloroplatinat, $C_6H_{16}N_2.H_2PtCl_6$, Zersetzungsp. etwa 250°. Vf. hat auch das freie *Tetramethyläthylendiamin*, $C_6H_{16}N_2$, $Sdp._{745}$ 120 bis 122°, gewonnen. Alle diese Zersetzungsprodd. stammen übrigens nicht vom Chloräthyldimethylamin selbst, sondern von seinem Umlagerungsprod. — Das *Chloräthyldimethylamin*, $C_4H_{10}NCl$, $Sdp._{760}$ 109 bis 110°, kann aus dem Chlorhydrat durch KOH abgeschieden werden, sein charakteristisches Aurat, $C_4H_{10}NCl.HAuCl_4$, schm. bei 140°. Das ölige Chloräthyldimethylamin ist indessen nicht beständig und verwandelt sich leicht in eine feste polymere Verb., welche neutral ist, wl. Doppelsalze bildet und deren Aurat, $[C_4H_{10}NAuCl_4]_2$, analysiert wird. Diese polymere Verb. erweist sich als *Dimethylpiperazinchlormethylat*, ist identisch mit einer synthetisch aus Piperazin über das *Dimethylpiperazinjodmethylat*, $C_8H_{20}N_2J_2$, hergestellten Verb. Beide identische Verbb. liefern bei der trockenen Dest. Chlormethyl und *N-Dimethylpiperazin*, $C_6H_{14}N_2$, $Sdp._{752}$ 131 bis 132°, dessen Chloroplatinat, $C_6H_{14}N_2.H_2PtCl_6$, dessen Chloraurat, $C_6H_{14}N_2.2HAuCl_4$, und dessen Pikrat, $C_6H_{14}N_2.2C_6H_3N_3O_7$, analysiert werden. Das N-Dimethylpiperazin ist schon von Marckwaldt und Frobenius dargestellt worden und ist, wie sich Vf. besonders überzeugt, identisch mit der von Schmidt und Wichmann dargestellten gleichnamigen Verb., für welche letztere Autoren irrtümlich Sdp. 153 bis 158° angeben. Durch KOH wird das Dimethylpiperazinchlormethylat, wie oben erwähnt, in Acetylen, Tetramethylendiamin und Äthanoldimethylamin gespalten. *Fro.*

C. Manuelli und G. Silvestri. Kondensation von o-Phenylendiamin mit Phtalonsäure[1]). — Sowohl ohne Lösungsmittel als auch in alkoh. Lsg. vereinigen sich *o-Phenylendiamin* und *Phtalonsäure* unter Austritt von $2H_2O$ zu einem Chinoxalinderivat. Neben diesem entsteht bei Abwesenheit von A. eine gelbe Substanz, Smp. 271 bis 272°. Die Rk. verläuft in der Hauptsache nach der Gleichung:



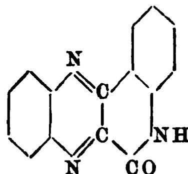
Das so entstehende *Chinoxalinderivat*, $C_{15}H_{10}N_2O_3$, weiße Blättchen aus A., schm. bei 232°, liefert mit starken Säuren eine gelbe, unbeständige, vielleicht isomere Verb. und die Salze $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Ba + 10H_2O$, $C_{15}H_9N_2O_3.NH_4$, sowie das Phenylendiaminsalz $C_{15}H_{10}N_2O_3.C_6H_4N_2H_4$, gelbe Tafeln, Smp. 203°.



Durch Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid oder Erwärmen wird das Chinoxalinderivat in das entsprechende *Lacton* (I), $C_{15}H_8N_2O_2$, Smp. 201 bis 203°, übergeführt, welch letzteres durch alkoh. NH_3 in ein *Pyridinderivat* (II), $C_{15}H_8N_2ONH$, Smp. 266°, verwandelt wird. Von dem Pyridinderivat wurde das Chloroplatinat, $(C_{15}H_9N_3O.HCl)_2PtCl_4$, analysiert. *Fro.*

[1]) Gazz. chim. ital. 34, I, 493—500.

S. Gabriel. Phtalonimid und o-Phenylendiamin [1]). — Veranlaßt durch eine Arbeit von Manuelli und Silvestri (vgl. voranstehendes Referat) veröffentlicht Vf. die folgende Rk. *Phtalonimid* und *o-Phenylendiaminchlorhydrat* vereinigen sich zu einer *Base*, $C_{15}H_9N_3O$, Smp. 267 bis 268°, der Formel



offenbar derselben Verb., die Manuelli und Silvestri aus Phtalonsäure und Phenylendiamin und darauffolgende Behandlung mit NH_3 erhalten haben. *Fro.*

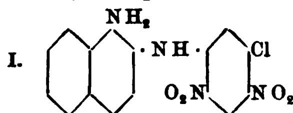
Ludwig Paul. Über die gegenseitigen Beziehungen der Safranine, Mauveïne, Induline, Indazine, Naphtylrot und -blau, Rosinduline und Magdalarot [2]). — Eine Zusammenstellung der über diese Stoffe und ihren Zusammenhang von den verschiedenen Forschern veröffentlichten Ansichten. *Fro.*

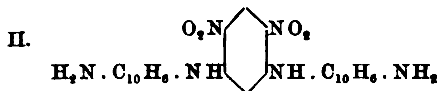
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Darstellung von orangegelben basischen Farbstoffen. [D. R.-P. Nr. 149409] [3]). — Man verschmilzt die Formylderivate des *m-Phenylendiamins* oder des *m-Toluylendiamins* für sich allein oder bei Ggw. dieser m-Diamine mit den Salzen des NH_3 oder von Aminbasen bei höherer Temperatur. *Oett.*

Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Darstellung von goldgelben bis braunen basischen Farbstoffen. [D. R.-P. Nr. 149410] [4]). — Man erhält *goldgelbe* bis *braune basische Farbstoffe* durch Verschmelzen der Formylverbb. von aromatischen Aminen [mit Ausnahme der im Patent Nr. 149409 [5]) genannten] mit m-Diaminen bei Ggw. von NH_3-Salzen oder Salzen von Aminbasen bei höherer Temperatur. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten. [D. R.-P. Nr. 148113] [6]). — Trinitro- oder höher nitrierte Diphenylaminderivate, in welchen mindestens 2 NO_2-Gruppen auf die beiden Benzolkerne so verteilt sind, daß ein NO_2 in o-Stellung, das andere in p-Stellung zum NH steht, werden mit Lsgg. von Na_2S im Überschuß bei Temperaturen über 100° behandelt. *Oett.*

R. Nietzki und August Vollenbrück. Über Fluorindine der Naphtalinreihe [7]). — Durch Kochen von m-Dinitro-m-dichlorbenzol mit 1,2-Naphtylendiamin in alkal. Lsg. entsteht *Amidonaphtyldinitrochloranilin* (I), Smp. 232°, dessen Monoacetylverb. nur in Nitrobenzol l. ist.

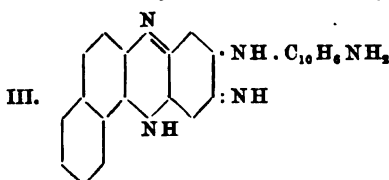
I. 

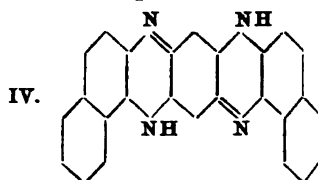
II. 

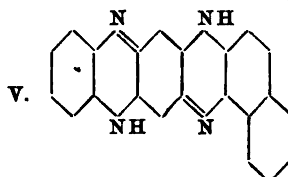
---

[1]) Ber. 37, 4316. — [2]) Chemikerzeit. 28, 777—780. — [3]) Patentbl. 25, 459. — [4]) Daselbst, S. 575. — [5]) Daselbst, S. 459. — [6]) Daselbst, S. 297. — [7]) Ber. 37, 3887—3891.

Durch Kochen dieses Prod. I mit Naphtylendiamin, Amylalkohol, trockener Soda und Natriumacetat erhält man *Diamidodinaphtyldinitro-m-phenylendiamin* (II), Kristalle aus Pyridin, Smp. gegen 300°. Zinnchlorür, Zinn und HCl red. die letztere Verb. II zu *Diamidodinaphtyltetramidobenzol*, dessen Salz, $C_{26}H_{24}N_6 + 4\,HCl$, analysiert wird. Das Chlorhydrat oxydiert sich an der Luft, rascher durch $FeCl_3$ in der Kälte zu *Aminonaphtyldiaminonaphtophenazin* (III), orangegelbe Verb., deren Chlorhydrat, $C_{26}H_{19}N_5 . 2\,HCl$, analysiert wird. Wird die Oxydation in der Hitze bewirkt oder das Phenazin mit HCl gekocht, so entsteht *Naphtofluorindin* (IV), sehr wl. Verb., deren Lsg. in H_2SO_4 rein blau ist und merkwürdigerweise gar nicht mehr fluoresciert. Wird die oben erwähnte Verb. I mit o-Phenylendiamin, Soda und Na-Acetat behandelt, so entsteht *Amidonaphtylamidophenyldinitro-m-phenylendiamin*, $C_{22}H_{18}N_6O_4$, Smp. 259°, welches zu einem Tetramidobenzol reduziert werden kann, dessen Chlorhydrat der Formel $C_{22}H_{22}N_6 . 4\,HCl$ entspricht.

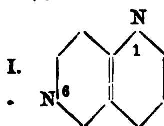
III. 

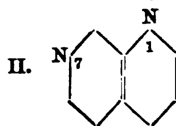
IV. 

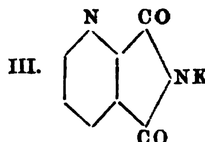
V. 

Auch dieses Chlorhydrat oxydiert sich zu einem gelben Azin, dessen Chlorhydrat, $C_{22}H_{17}N_5(HCl)_2$, braun ist. In der Hitze wird das Tetramidobenzol zu *Naphtobenzofluorindin* (V), $C_{22}H_{14}N_4$, in alkoh. Lsg. rot fluorescierend, oxydiert, dessen Chlorhydrat der Formel $C_{22}H_{14}N_4 . 2\,HCl$ entspricht. *Fro.*

Bruno Fels. Abkömmlinge der Chinolinsäure[1]). — Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Stoffe sind Abkömmlinge des *1,6-Benzodiazins* (I) oder des *1,7-Benzodiazins* (II).

I. 

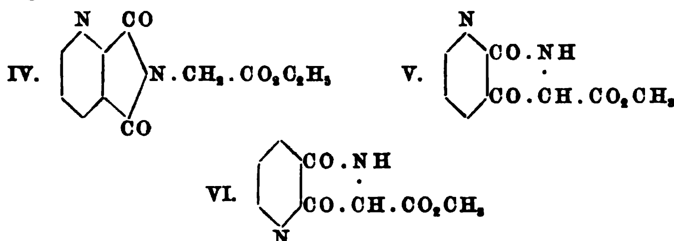
II. 

III. 

Vf. nennt das zugrunde liegende Diazin *Chinopyrin*. Chinolinsäureïmid wurde in absol. A. mit alkoh. KOH in *Chinolinsäureïmidkalium* (III), $C_5H_3N(CO)_2NK$, farblose Kristallblätter, verwandelt und dieses mit Chlor- oder Bromessigester zu *Chinolinglycinester* (IV), $C_{11}H_{10}N_2O_4$, Smp. 122° aus W., umgesetzt. Mit Natriummethylat im Rohr verwandelt sich der Glycinester im Wasserbade in *dioxychinopyrincarbon-*

[1]) Ber. 37, 2129—2137.

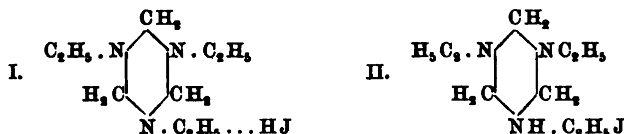
saures Methyl (V oder VI), $C_{10}H_8N_2O_4$, Zersetzungsp. 203 bis 205°, gereinigt über das Oxalat.



Durch Kochen mit konz. HJ unter Rückfluß wird der Ester verseift, aus dem Verseifungsprod. CO_2 abgespalten und so in schwefelgelben, kugeligen Gebilden *Dioxychinopyrin*, $C_8H_6N_2O_2$, erhalten, dessen Chlorhydrat chromgelb, dessen Jodhydrat orangerot, dessen Chloroplatinat, $(C_8H_6N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, mahagonibraun ist, und dessen Pikrat, $(C_8H_6N_2O_2)C_6H_3N_3O_7$, bei 205° schm. Schon der Luftsauerstoff, besser H_2O_2 in berechneter Menge, oxydieren das Dioxychinopyrin zu einer schön gefärbten Verb., deren granatrot oder ziegelrot gefärbtes Chlorhydrat der Formel $C_{16}H_8N_4O_4 . 2HCl$ oder $C_{18}H_{10}N_4O_4 . 2HCl$ entspricht. *Fro.*

A. Ostrogovich. Berichtigung[1]). — Das *Pikrat des Methyliminooxytriazins*, welches Vf. früher beschrieben hat, soll nach jener früheren Beschreibung bei 260° schm. In der Tat kristallisiert dieses Pikrat, gleichviel ob es in Gestalt von Nadeln oder Prismen erhalten wird, mit H_2O; es entspricht der Formel $C_4H_6N_4O . C_6H_3N_3O_7 + H_2O$, schm. wasserhaltig bei 121 bis 121,5°, verliert das W. bei 110° und schm. wasserfrei bei 224 bis 224,5°. *Fro.*

Alfred Einhorn und August Prettner. Über anormale Salzbildung bei den Trialkylaminen[2]). — Sowohl vom Triäthyltrimethylentriamin als auch vom Trimethyltrimethylentriamin leiten sich außer den normalen Jodhydraten anormale von höherem Smp. ab, welche aus den ersteren durch Erhitzen oder auch aus den Jodmethylaten durch Erhitzen entstehen. Diese höher schm. Jodhydrate verhalten sich wie quartäre Salze gegen Alkalien, sowie Pikrinsäure und geben Additionsprodd. mit Jodoform. Vielleicht sind diese anormalen Salze aus den Anschauungen Werners über die Konstitution der Ammoniumsalze zu erklären; in diesem Falle würde den normalen Salzen die Hydroniumform I, den quartären Salzen die Carboniumform II zukommen:



Aus Diäthylamin und Eis wird durch Formaldehydlsg. und KOH *Triäthyltrimethylentriamin*, Sdp. 196 bis 198°, erzeugt, dessen normales Jodhydrat, $C_9H_{21}N_3 . HJ$, bei 121° schm., dessen Bromhydrat bei 123° schm., dessen Monopikrat, $(CH_2NC_2H_5)_3C_6H_2(NO_2)_3OH$, bei 65° schm.,

[1]) Gazz. chim. ital. 34, II, 75—76. — [2]) Ann. Chem. 334, 210—233.

dessen Dipikrat, $(CH_2NC_2H_5)_3\,2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, sich nicht umkristallisieren läßt, dessen Jodmethylat, $(CH_2NC_2H_5)_3CH_3J$, bei 98 bis 99° schm. Mit $PtCl_4$ liefert das Triäthyltrimethylentriamin nur Äthylaminplatinat. — Wird das Jodhydrat, Smp. 121°, auf 80 bis 90° erhitzt oder das Jodmethylat in alkoh. Lsg. gekocht, so entsteht *jodwasserstoffsaures Triäthyltrimethylentriamin*, Smp. 199 bis 200°, $C_9H_{21}N_3.HJ$, welches als Salz durch K_2CO_3 aus seiner Lsg. wieder ausgeschieden wird, sogar durch KOH teilweise wieder ausgeschieden werden kann. Mit konz. KOH ebenso wie mit Ag_2O liefert dies anormale Jodhydrat ein Basengemenge, aus dem sowohl das Jodhydrat, Smp. 121°, wie das vom Smp. 199 bis 200°, wiedergewonnen werden können. Von dem anormalen Salze leiten sich noch die folgenden Verbb. ab: *Jodoformverb. des Triäthyltrimethylentriamins*, $(CH_2NC_2H_5)_3HJ.HJ_3C$, Smp. 133 bis 134°; *bromwasserstoffsaures Triäthyltrimethylentriamin*, $C_9H_{22}N_3Br$, Smp. 182°; *anormales Chloroplatinat des Triäthyltrimethylentriamins*, $(CH_2NC_2H_5)_3H_2PtCl_6$, das sich bei 215° zers., und *Monopikrat des Triäthyltrimethylentriamins*, $C_{15}H_{24}N_6O_7$, Smp. 108°. — *Trimethyltrimethylentriamin* liefert analog ein Jodmethylat, $(CH_2NC_2H_5)_3CH_3J$, und ein normales Jodhydrat, $C_6H_{16}N_3J$, Smp. 116°. Beide Stoffe gehen bei höherer Temperatur in ein Gemenge von Trimethylaminjodhydrat und anormalem Jodhydrat über. Beide Jodhydrate liefern Additionsprodd. mit Jodoform, die ihre Trennung ermöglichen. Das weniger in A. l. *Additionsprod. von Trimethylaminjodhydrat* und *Jodoform*, $N(CH_3)_3HJ.CHJ_3$, schm. bei 200°, das leichter l. *Additionsprod. von Jodoform mit dem neuen Trimethyltrimethylentriaminjodhydrat*, $C_7H_{17}N_3J_4$, Smp. 125°, spaltet sich beim Schütteln mit W. und Ä. in Jodoform und das *anormale Jodhydrat des Trimethyltrimethylentriamins*, Smp. 166°; das diesem Jodhydrat entsprechende Pikrat, $C_{12}H_{18}N_6O_7$, schm. bei 159 bis 160°. — *Hexamethylentetraminjodmethylat*, $C_6H_{12}N_4.CH_3J$, Smp. 204° (Wohl gibt 190° an), liefert das von Eichengrün beschriebene Jodoformadditionsprod. und das noch nicht bekannte *Hexamethylentetraminmethylpikrat*, $C_6H_{12}N_4.CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$, Smp. 215°. *Fro.*

Diazoverbindungen.

Angelo Angeli. Neue Bildungsweise von Diazoverbindungen[1]). — Die Salze der Nitrohydroxylaminsäure[2]), $H_2N_2O_3$, der Sulfhydroxamsäure und der Benzolsulfhydroxamsäure können leicht gespalten werden in den *Nitroxyl* genannten Rest NOH und Salze der salpetrigen oder schwefligen Säure bzw. der Benzolsulfinsäure. Dieses Nitroxyl, das als Dioxyammoniak betrachtet wird, weil bei der Oxydation von Hydroxylamin mit Caroscher Säure eine Lsg. von gleichen Eigenschaften[3]) erhalten wird, reagiert äußerst leicht mit vielen Substanzen. Es addiert sich an Aldehyde unter Bildung von Hydroxamsäuren, an Nitrosoderivate unter Bildung von Nitrosohydroxylaminen, liefert mit sekundären, ali-

---

[1]) Ber. **37**, 2390—2391. — [2]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 17; JB. f. 1896, S. 418; Gazz. chim. ital. **30**, I, 593. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. **10**, II, 303 (1901).

phatischen Aminen Tetrazone und polymerisiert sich unter Bildung von untersalpetriger Säure. Mit Phenylhydroxylamin vereinigt es sich zu Diazobenzolhydrat. Bei der Einw. einer alkoh. Lsg. von Benzolsulfhydroxamsäure und Phenylhydroxylamin auf α-Naphtol in Ggw. von Alkali entsteht nämlich Benzolazo-α-naphtol. Am Schluß sind die Rkk. zusammengestellt, die zu den aromatischen Diazoverbb. führen. Es ist daraus ersichtlich, daß die Glieder der einen Reihe die aufeinander folgenden Oxydationsprodd. des Anilins, die der zweiten die Reduktionsprodd. der salpetrigen Säure darstellen. *Kb.*

A. Hantzsch. Zur Isomerie der Diazotate[1]). — In dieser Mitteilung erwidert Vf. auf die gleichbetitelte Notiz Bambergers[2]), wonach das *Diazoniumhydrat* als amphoterer Elektrolyt sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze bilden kann, und bemerkt hierzu, daß nach seinen Untersuchungen die Diazoniumkationen nicht durch einfache Sauerstoffaddition zu Diazoniumanionen werden können, d. h. Normaldiazotate können nicht unveränderte Diazoniumverbb. sein; vielmehr werden die Diazoniumkationen wie alle anderen amphoteren Elektrolyte bei der Anionenbildung konstitutiv verändert, und zwar isomerisiert. Die Normaldiazotate sind also Syndiazokörper. Außerdem wird noch als unvereinbar mit der Diazoniumformel der Normaldiazotate angeführt: die abnorme Hydrolyse der Normaldiazotate, die Umlagerung aller echten Ammoniumhydrate mit Doppelbindung am NH_3-Stickstoff in Pseudoammoniumbasen unter dem Einfluß von Alkali, das chemisch wesentlich gleichartige Verhalten von Iso- und Normaldiazotaten und die Existenz der normalen Diazocyanide und Diazosulfonate. Zum Schluß werden noch 2 Angaben in Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, und im Jahrbuch der Chemie 1902, S. 153, richtiggestellt. *Kb.*

A. Hantzsch. Erklärung[3]). — Zur Vermeidung einer Mißdeutung erklärt Vf., daß die in seiner Berichtigung zu Eulers Abhandlungen über Diazokörper[4]) enthaltene, als unrichtige Behauptung hingestellte Äußerung sich nicht auf die Versuchsergebnisse, sondern nur auf die Schlußfolgerungen aus denselben bezieht. Das Ergebnis seiner Untersuchung über die Diazoester würde aber dadurch in keiner Weise berührt. *Kb.*

Eug. Bamberger und Alex. Wetter. Diazotierung des Nitrobenzols[5]). — Mittels Natriumamids, das in P.Ä. aufgeschlämmt war, wurde Nitrobenzol in *Diazobenzol* übergeführt. Die Ausbeute an normalem Natriumdiazotat ist indessen spärlich. In Ggw. von β-Naphtol wird das entstandene Diazotat als Azofarbstoff fixiert. Die Rk. geht nur unter Eis-Kochsalz-Kühlung vor sich. Beim Erwärmen von Natriumamid und Nitrobenzol in Ggw. von P.Ä. findet eine heftige Rk. statt unter Bildung einer kleinen Menge von Isodiazotat. *Kb.*

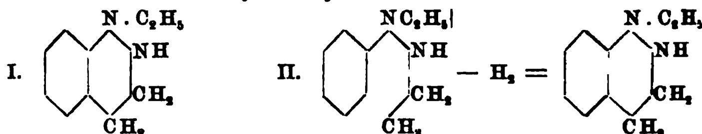
Leo Vignon. Grenze der Kuppelung des Diazobenzols mit Phenol[6]). — Durch die Untersuchung wurde festgestellt: Bei der direkten Einw. von 1 Mol. Diazobenzolchlorid auf 1 Mol. Phenol in Ggw. von KHO

---

[1]) Ber. 37, 1084—1087. — [2]) Ber. 36, 4054; JB. f. 1903, S. 1775. — [3]) Ber. 37, 3030. — [4]) Ber. 36, 4361; JB. f. 1903, S. 1783. — [5]) Ber. 37, 629—630. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 31, 764—766; Compt. rend. 138, 1278—1280.

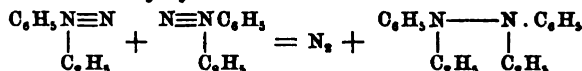
entsteht das *p-Oxyazobenzol*, Smp. 148°; 2 Moll. Diazobenzolchlorid bilden mit 1 Mol. Phenol in Ggw. von KHO das *Phenolbidiazobenzol-1,2,4*, rotbraune Blättchen, unl. in W., ll. in Ä., Bzl., Alkali, wl. in A., Smp. 123 bis 124°. Mit dieser Verb. ist die Grenze der Aufnahmefähigkeit des Phenols für den Diazobenzolrest erreicht, denn ein Phenoltridiazobenzol konnte nicht dargestellt werden. *Kb.*

M. M. Tichwinsky. Über die Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Phenyldiazoniumchlorid. III[1]). — In der ersten Veröffentlichung[2]) wurde mitgeteilt, daß im Gemisch flüssiger Prodd., welche bei der Einw. von Zn-Äthyl auf Phenyldiazoniumchlorid entstehen, neben dem Mono- und Diäthylphenylhydrazin sich eine Base bildet, die ein Benzoylderivat gibt und infolge ihrer schwachen Basizität sich unter den Substanzen befindet, welche in 2 %iger HCl unl. sind. Es wurden daher diese neutralen Substanzen näher untersucht. Der in Ä. l. Teil derselben wurde der Fraktionierung unterworfen, die aber nur Diphenyl, Smp. 71,5°, ergab, welches die Röhre verstopfte. Aus dem in Ä. unl. Teil konnten bestimmte Prodd. nicht isoliert werden. Bei der Dest. mit Wasserdampf wurde aus den Destillationsprodd. *Tetrahydroäthylcinnolin* (I), $Sdp._{18}$ 90 bis 96°, isoliert. Im Destillationskolben kristallisierte Diäthylbenzidin aus. Vf. erklärt den Verlauf der Rkk. folgendermaßen. Zuerst entsteht aus Phenyldiazoniumchlorid, $\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle C_6H_5N{\equiv}N}{|}}$, bei der Einw. von Zn-Äthyl das hypothetische Äthyldiazonium, $\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5N{\equiv}N}{|}}$, aus welchem bei weiterer Einw. von Zn-Äthyl und H_2O Diäthylphenylhydrazin, $C_6H_5NC_2H_5{-}NHC_2H_5$, entsteht. Dieses geht durch H-Verlust nach dem Schema II in Tetrahydroäthylcinnolin über.



Die frei gewordenen H-Atome red. das Phenyläthyldiazonium zu Äthylphenylhydrazin nach der Rk. $\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5 . N{\equiv}N}{|}} + 2H = C_6H_5NC_2H_5{-}NH_2$.

Außerdem polymerisiert sich das Äthyldiazonium unter Verlust von 2 N-Atomen zu Diäthylhydrazobenzol:



$$\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5N{\equiv}N}{|}} + \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle N{\equiv}NC_6H_5}{|}} = N_2 + \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5N}{|}}{-\!\!-\!\!-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle N . C_6H_5}{|}}$$

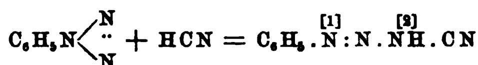
das unter dem Einfluß von HCl die gewöhnliche Umlagerung in Diäthylbenzidin erleidet. *Lw.*

J. H. C. Winston. Einwirkung von Alkoholen auf Tetrazoniumchloride, die sich vom Benzidin und vom Orthotolidin ableiten[3]). — Vf. untersucht in Fortsetzung früherer Arbeiten, die unter Remsens

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1052—1055. — [2]) Daselbst **35**, 155; JB. f. 1903, S. 1792. — [3]) Amer. Chem. J. **31**, 129—142.

Leitung ausgeführt wurden, die Einw. von Methyl-, Äthyl- und Propylalkoholen auf Tetrazoniumchloride. — Einw. von absolutem Methylalkohol auf *m-Ditolyltetrazoniumchlorid* ergibt *Dimethoxy-m-ditolyl*, $C_{14}H_{17}(OCH_3)_2$, Smp. 145,5°. Nebenher entstehen N und HCl. Bei der Zers. des Tetrazoniumsalzes durch Äthylalkohol erhält man *m-Ditolyl* und Diäthoxy-m-ditolyl; mit Propylalkohol entsteht m-Ditolyl allein. Wenn dieselbe Tetrazoniumverb. mit einer Lsg. von CH_3ONa in Methylalkohol zers. wurde, so entstand Ditolyl allein. Dieselbe Rk. erfolgte, wenn die Tetrazoniumverb. mit irgend einem Alkohol bei Ggw. von NaOH und Zn-Staub zerlegt wurde. Wenn *Diphenyltetrazoniumchlorid* mit Methylalkohol zers. wird, so wird neben Spuren von Diphenyl *Dimethoxydiphenyl* gebildet, Smp. 172°. Äthylalkohol liefert nur Diphenyl, Propylalkohol ebenfalls. CH_3ONa in methylalkoholischer Lsg. verhält sich ebenso. *Ba.*

Ludwig Wolff und Hans Lindenhayn. Über fettaromatische Diazoamidoverbindungen [Triazene] [1]. — Ebenso wie das Diazoacetophenon [2] vereinigt sich auch das Diazobenzolimid mit Cyankalium zu einem Salz einer fettaromatischen Diazoamidoverb., die als *Benzolazocyanamid* oder *1-Phenyl-2-cyantriazen* bezeichnet werden kann.


$$C_6H_5N\langle{N \atop N} + HCN = C_6H_5.\overset{[1]}{N}:N.\overset{[2]}{N}H.CN$$

Zur Darst. des Kaliumsalzes von 1-Phenyl-2-cyantriazen wurde Diazobenzolimid in alkoh. Lsg. mit einer wäss. Lsg. von KCN und KHO erhitzt. Es bildet nahezu farblose, silberglänzende, lichtempfindliche Blättchen, ll. in H_2O. Die wäss. Lsg. reagiert schwach alkalisch und gibt mit $AgNO_3$, $FeCl_3$, $CuSO_4$ Niederschläge. Das Ba-Salz kristallisiert in farblosen Nadeln. Durch Reduktion mit Zn-Staub und NH_3 entsteht Phenylhydrazin. Durch CO_2 wird das K-Salz nicht zers., dagegen durch HCl oder Essigsäure, wobei sich das *Phenylcyantriazen* in farblosen Blättchen abscheidet, Smp. 72° unter lebhafter Verpuffung, ll. in A., schwer l. in H_2O, Bzl., wenig beständig. Von kalten Mineralsäuren oder Essigsäure wird es gelöst und dabei quantitativ in Diazobenzol und Harnstoff gespalten. $C_6H_5.N:N.NH.CN + HCl + H_2O = C_6H_5N_2Cl + CO(NH_2)_2$. Bei längerem Kochen mit 10%iger KHO wird es unter vorausgehender Umlagerung vollständig zers. unter Bildung von Harnstoff, HCN, einem nach Diazobenzolimid riechenden Öl, NH_3, CO_2 und Anilin. Durch Methylieren entsteht das *2-Phenyl-2-methyl-1-cyantriazen*, $C_6H_5.N(CH_3).N:N.CN$, farblose Blättchen vom Smp. 69 bis 70°, ll. in Chlf. und Bzl., weniger l. in H_2O und A., unl. in NaHO. Durch kalte NaHO wird es nur langsam verändert, bei 60 bis 70° dagegen sehr rasch in Methylanilin, N und Cyansäure zerlegt. Analog wirkt HCl. Mit H_2S vereinigen sich sowohl Phenylcyantriazenkalium als auch der Methyläther zu Sulfoharnstoffderivaten. *1-Phenyltriazen-2-thiocarbonsäureamid*, $C_6H_5.N:N.NH.CS.NH_2$, kristallisiert aus A. in farblosen Blättchen oder Nadeln vom Smp. 110 bis 111°. Gegen heiße NaHO ist die Verb. sehr beständig, durch kalte HCl wird

[1] Ber. 37, 2374—2381. — [2] Ann. Chem. 325, 148 (1902).

sie aber rasch in Diazobenzol und Sulfoharnstoff zerlegt. *2-Phenyl-2-methyltriazenthiocarbonsäureamid*, $C_6H_5 . N(CH_3) . N : N . CS . NH_2$, bildet gelbrote Nadeln, die durch HCl unter langsamer N-Entw. zers. werden. *Kb.*

Louis Meunier. Einwirkung der Kohlensäure auf wässerige Lösungen von Anilin in Gegenwart von Nitriten [1]). — 1. Leitet man in eine wäss. Lsg., die 1 Mol. $NaNO_2$ und 2 Moll. Anilin enthält, CO_2 ein, so ist nach einigen Tagen das Anilin nahezu vollständig als *Diazoamidobenzol* gefällt. Gegen Ende der Rk. findet trotz des Überschusses an CO_2 eine Entw. von N unter Bildung von Phenol und *p-Oxyazobenzol* statt. 2. Wirkt CO_2 auf eine wäss. Lsg., die 1 Mol. $AgNO_2$ und 2 Moll. Anilin enthält, ein, so wird ziemlich rasch die Gesamtmenge des Anilins in Form des Ag-Salzes des Diazoamidobenzols gefällt. Weiterhin stellt Vf. fest, daß einerseits CO_2 mit Anilin eine Verb. zu bilden vermag [2]), die aber in Ggw. von W. nahezu vollständig hydrolysiert ist, und daß andererseits CO_2 aus $NaNO_2$ in wäss. Lsg. keine salpetrige Säure frei macht. Auf Grund dieser Beobachtungen gibt Vf. für die Entstehung des Diazoamidobenzols die folgende Erklärung: Das Carbonat des Anilins setzt sich mit $NaNO_2$ um zu $C_6H_5NH_3NO_2$, das durch H_2O-Verlust übergeht in $C_6H_5NH.NO$ und sich dann umlagert in $C_6H_5N:NOH$, welches schließlich mit Anilin das Diazoamidobenzol liefert. Zum Schluß weist Vf. nach, daß die Angaben von Niementowsky und Rozskowsky [3]), wonach bei der Einw. von $NaNO_2$ auf eine verd. wäss. Lsg. von Anilin ein Gemisch von Diazoamidobenzol und dessen Na-Salz entstehen soll, unrichtig sind, weil nach seinen Beobachtungen entgegen der bisherigen Annahme $NaNO_2$ in einer Lsg. von Anilin in reinem, gekochtem W. unter Luftabschluß selbst nach 1 Monat keinen Niederschlag hervorrief, und weil das Na-Salz des Diazoamidobenzols [4]) schon durch Spuren von Feuchtigkeit verändert wird. *Kb.*

Louis Meunier. Über einige Diazoamidoverbindungen [5]). — Es werden folgende, bisher noch unbekannte Derivate beschrieben: *5,5'-Dinitro-2,2'-diazoamidotoluol.* Entsteht bei der Einw. von 1 Mol. $NaNO_2$ auf 2 Moll. in Eisessig gelöstes Nitrotoluidin und fällt auf Zusatz von W. als gelber Niederschlag aus; goldgelbe Kristalle aus Aceton, Smp. gegen 237°. Warme verd. H_2SO_4 zers. diese und die folgenden Verbb. unter Entw. von N. *o-, m-, p-disulfoniertes Diazoamidobenzol* entstehen, wenn 2 Moll. des entsprechend sulfonierten Anilins mit 1 Mol. Soda in wenig W. gelöst und nach Zusatz von 1 Mol. $NaNO_2$ mit $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 versetzt werden. Durch Sättigen der Lsg. mit NH_4Cl fällt das Na-Salz des o-Derivates als grünlich gelber, des m- und p-Derivates als gelblicher, kristallinischer Niederschlag aus. Die Salze, die durch Lösen in A. und Fällen mit Ä. gereinigt werden, sind sehr hygroskopisch und ll. in W. Die Ba-Salze sind wl. Mit Cu-Pulver bilden die Na-Salze ein in W. mit roter Farbe l. Cuproderivat von nebenstehender Formel, welches mit $BaCl_2$ das Ba-Salz als roten Niederschlag liefert. Analog wurde noch aus o-Toluidin-p-sulfosäure das *o-diazoamidotoluol-p-di-*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 152—155. — [2]) Compt. rend. 105, 612; JB. f. 1887, S. 851. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 145; JB. f. 1897, S. 2663. — [4]) Ber. 27, 2315; JB. f. 1894, S. 2208. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 31, 641—644.

sulfosaure Natrium dargestellt, das in seinen Eigenschaften mit den vorausgehenden Derivaten übereinstimmt.



$SO_3Na.C_6H_4.N:N.N.C_6H_4.SO_3Na$

$\cdot$

Cu

$\cdot$

Cu

$\cdot$



$SO_3Na.C_6H_4.N:N.N.C_6H_4.SO_3Na$ *Kb.*

Leo Vignon und A. Simonet. Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenylamin [1]). — Zur Darst. der Diazoaminoverb. *Phenyldiazoamidobenzol*, $C_6H_5.N_2.N.(C_6H_5)_2$, haben die Vff. das folgende Verfahren, welches auch noch an anderen, dem Diphenylamin ähnlichen Basen versucht werden soll, eingehalten. Zu einer Lsg. von 10 g Anilin, 9,5 ccm 22 %iger HCl und 17,5 g Diphenylamin in 350 ccm A. wurde eine Lsg. von 7,4 g $NaNO_2$ in 50 ccm H_2O von 18 bis 20° hinzugefügt. Nach 15 Minuten wurde das Prod. durch Zusatz von 500 ccm H_2O von 0° gefällt. Die durch wiederholtes Lösen in A. und fraktioniertes Fällen mit W. gereinigte Verb. bildet gelbe Blättchen, ist wenig stabil, zers. sich an der Luft langsam, rascher beim Erhitzen auf 100° und verpufft bei 175 bis 180°, Smp. 47°, unl. in W., ll. in 10 %iger verd. HCl, A., Ä., Bzl., nahezu unl. in Alkali. Die Lsg. in HCl entwickelt beim Erwärmen N. Das *Chlorhydrat*, das durch Einleiten von HCl-Gas in die Bzl.-Lsg. der Substanz entsteht, ist violett, wenig beständig und schm. unter Zers. gegen 135°. $PtCl_4$ gibt eine gelbrote Verb., die sich gegen 100 bis 105° zers., ohne zu schmelzen. 10 %ige Säuren spalten die Verb. bei 50 bis 60°, 50 %ige Säuren schon bei 25° in N, Diphenylamin und Phenol. Bei 48 stündigem Erhitzen auf 70° geht sie nahezu vollständig in das Amidoazoderivat über. *Kb.*

Leo Vignon und Simonet. Substitutionsderivate des Phenyldiazodiphenylamins [2]). — Analog dem Phenyldiazodiphenylamin haben die Vff. weitere Derivate desselben dargestellt, indem sie die Chlorhydrate der betreffenden Anilinderivate diazotierten, alsdann mit Diphenylamin in alkoh. Lsg. und in Ggw. von Soda bei 4 bis 5° kuppelten. Das entstandene Prod. wurde nach Verlauf von 15 Minuten durch Eiswasser gefällt und mit Ä. extrahiert. Die mit K_2CO_3 getrocknete, äth. Lsg. hinterließ dann nach dem Verdampfen das Diazoaminoderivat. 1. *o-Nitrophenyldiazodiphenylamin*, $NO_2.C_6H_4.N:N.N(C_6H_5)_2$, blutrote Fl., die bei —10° nicht erstarrte, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., nicht destillierbar, da sie sich schon vor dem Sieden unter einem Druck von 20 mm zersetzte. Die Umlagerung in das Azoaminoderivat erfolgt leicht, insbesondere beim Erhitzen mit A. 2. *m-Nitrophenyldiazodiphenylamin*, rote Fl., bei —10° dickflüssig, weniger stabil als das o-Derivat, da es sehr leicht in das Azoaminoderivat übergeht, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. 3. *p-Nitrophenyldiazodiphenylamin*, ziegelrote Kristalle vom Smp. 63°, l. in Ä., Bzl., heißem A., sehr stabil, lagert sich erst bei längerem Erhitzen mit A. oder einem Gemisch von Anilin und dessen Chlorhydrat in das Azoaminoderivat um. 4. *o-Chlorphenyldiazodiphenylamin*, rot-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 762—764; Compt. rend. **138**, 1104—1105. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1222—1229; Compt. rend. **139**, 569—571.

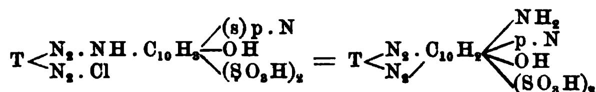
braune Fl., die bei — 10° nicht erstarrt, lagert sich allmählich an der Luft, rascher beim Erhitzen mit A. oder Anilin in das Azoaminoderivat um, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., wird von konz. H_2SO_4 in der Kälte zers., desgleichen von verd. H_2SO_4 bei 30°. 5. *m-Chlorphenyldiazodiphenylamin*, blutrote, dem o-Derivat im übrigen ähnliche Fl. 6. *p-Chlorphenyldiazodiphenylamin*, eine bei gewöhnlicher Temperatur rotbraune Paste, bei 0° zu einem kristallisierenden Pulver erstarrend, Smp. gegen 20°, im übrigen dem o- und p-Derivat ähnlich. 7. *2,4-Dichlorphenyl-1-diazodiphenylamin*, gelborange, feste Verb., Smp. 35 bis 40°. 8. *2,4,6-Trichlorphenyl-1-diazodiphenylamin*, braun, Smp. 38 bis 39°. 9. *o-Bromphenyldiazodiphenylamin*, rote, bei — 10° nicht erstarrende, aromatisch riechende Fl., verliert an der Luft allmählich den Diazostickstoff, ohne sich in das Azoaminoderivat umzulagern, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. Konz. H_2SO_4 zers. es in der Kälte, verd. H_2SO_4 gegen 40° in o-Bromphenol und Diphenylamin. 10. *m-Bromphenyldiazodiphenylamin*, rote, bei — 10° noch flüssige Verb., dem o-Derivat ähnlich. 11. *p-Bromphenyldiazodiphenylamin*, rote, bei — 10° nicht erstarrende Fl., weniger stabil als das o- und m-Derivat. 12. *2,6-Dibromphenyldiazodiphenylamin*, roter Körper vom Smp. 80°, l. in A., Ä., Bzl., stabiler als die Monobromderivate. 13. *2,4,6-Tribromphenyldiazodiphenylamin*, gelbbraune Kristalle vom Smp. 48°. 14. *p-Jodphenyldiazodiphenylamin*, dunkelrote Fl., die im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nach 3 bis 4 Tagen den Diazostickstoff verliert. 15. *2,4-Dijodphenyldiazodiphenylamin*, braune Paste, die gegen 70° schm. und beständiger als das Monojodderivat ist. 16. *o-Methoxyphenyldiazodiphenylamin*, braunrote Kristalle vom Smp. 30 bis 32°, verliert rasch an der Luft seinen Diazostickstoff. 17. *p-Methoxyphenyldiazodiphenylamin*, rotbraune, bei — 10° nicht erstarrende Fl. *Kb.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung der Diazoverbindungen sulfurierter m-Diamine. [D. R.-P. Nr. 152879][1]). — Man erhält die *Monodiazoverbb. sulfurierter m-Diamine*, wenn man die Diaminsulfosäuren mit der für die einseitige Diazotierung gerade notwendigen Menge freier salpetriger Säure zusammenbringt. *Sd.*

Ludwig Paul. Über Diazoamidoverbindungen der Amidonaphtolsulfosäuren[2]). — Fügt man zu einer Lsg. von 3,5 *g Amidonaphtoldisulfosäure H* in sodahaltigem W. die Tetrazoverb. von 2,1 *g* Tolidin, so entsteht eine *Diazoamidozwischenverb.*, die nach 3 bis 5 Minuten durch p-Nitrodiazobenzol in Form eines voluminösen blauroten Niederschlages ausgefällt werden kann. Beim Eintragen des feuchten, wenig ausgewaschenen Prod. in eine konz. Lsg. von salicylsaurem Na oder Phenolnatrium wird es gespalten, wobei einerseits der Monoazofarbstoff aus p-Nitrodiazobenzol und Amidonaphtoldisulfosäure H, andererseits die Zwischenverb. aus Tetrazoditolyl und Phenol bzw. Salicylsäure entsteht. Wird dagegen der blaurote Niederschlag mit viel W. ausgewaschen, so erleidet die Diazoamidoverb. eine Umlagerung in eine blaugrüne Amidoazoverb., der wahrscheinlich die untenstehende Zus. zukommt, da sie nicht mehr kuppelt. Nach Ansicht des Vfs. ist es wahrscheinlich,

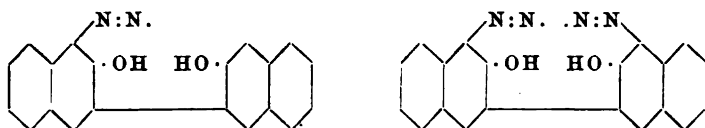
[1]) Patentbl. 25, 1159. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 363—365.

daß auch bei der Einw. von diazotiertem Dichloranilin usw. auf die Na-Salze der Amidonaphtoldisulfosäure H (Franz. Pat. Nr. 327988) die Diazoamidoverbb. entstehen, die alsdann bei weiterer Behandlung mit Diazobenzol und Soda ein Gemenge von Farbstoffen geben.



Dasselbe gilt auch für das Amerik. Patent Nr. 688478. *Amidonaphtolsulfosäure γ* liefert bei der Kombination mit Tetrazoditolyl zum kleinsten Teil eine kombinationsfähige, saure Zwischenverb., während der größere Teil als Diazoamidoverb. in der gelbbraunen Lsg. bleibt und mit p-Nitrodiazobenzol gefällt wird. Auch Soda oder Na-Acetat fällen aus dieser Lsg. einen hellbraunen Niederschlag, der aber im Gegensatz zu der oben erwähnten ersten Fällung in saurer Lsg. nicht mehr kombinationsfähig ist. Die Nitrodiazobenzolfällung erleidet ebenfalls durch W. eine Umlagerung zu einer Amidoazoverb., die aber kombinationsfähig zu sein scheint. Analoge Zwischenverbb. wurden mit *Naphtionsäure* und selbst mit *β-Naphtoldisulfosäure γ* erhalten. *Kb.*

Emm. Pozzi-Escot. Untersuchungen über die Azofarbstoffe aus 2,2-Dinaphtol[1]). — Das durch Oxydation des β-Naphtols erhaltene *ββ-Dinaphtol* kristallisiert aus Toluol in glänzenden Blättern vom Smp. 216°, l. in kaustischem Alkali. Es kuppelt leicht sowohl mit 1 als auch mit 2 Moll. einer Diazoverb.



Aus einer großen Anzahl vom Vf. dargestellter Farbstoffe werden die folgenden erwähnt: 1. *3,3-Dinaphtol-2,2-diazo-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7 . N_2 . C_{20}H_{12}O_2 . N_2 . C_6H_7$, feurigroter Farbstoff, unl. in W., l. in A. mit carminroter, in H_2SO_4 mit blauer Farbe. 2. *3,3-Dinaphtol-2,2-azo-β-naphtylamin*, $C_{20}H_{13}O_2 . N_2 . C_{10}H_7$, violetter Farbstoff, unl. in W., l. mit violetter Farbe in H_2SO_4. Die Sulfosäure desselben ist l. in W. und färbt Wolle braunrot. 3. *3,3-Dinaphtol-2,2-azo-p-nitranilin*, $C_{20}H_{13}O_2 . N_2 . C_6H_4 . NO_2$, roter Farbstoff, ll. in W., l. in H_2SO_4 mit braunroter Farbe. 4. *3,3-Dinaphtol-2,2-diazo-p-nitranilin*, orange Farbstoff, wl. in W. 5. *3,3-Dinaphtol-2,2-diazobenzidin*, $N_2<{C_6H_4 \atop C_{10}H_6O} . {C_6H_4 \atop . C_{10}H_6O}>N_2$, braunroter Farbstoff, unl. in W., l. in H_2SO_4 mit graugrüner Farbe. 6. *3,3-Dinaphtol-2,2-azoanisidin*, brauner, in W. unl. Farbstoff, l. in HNO_3. Die Existenz von Azoderivaten des ββ-Dinaphtols läßt vermuten, daß die beiden Naphtolkerne nicht bei 1,1-, wie bisher angenommen wurde, sondern bei 3,3- verbunden sind. Die Farbstoffe eignen sich nicht zur praktischen Verwendung. *Kb.*

---

[1]) Compt. rend. 138, 1618—1619; vgl. übrigens Julius, Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 4, 12.

L. Pelet und W. Redard. Über Diazoaminofuchsin und Diazoaminorosanilin [1]). — Läßt man auf eine verd., kalte, schwach angesäuerte Lsg. von KNO_2 eine verd. Lsg. von Fuchsin einwirken, bis die anfangs gelb gefärbte Lsg. eine bleibende Rotfärbung zeigt, dann ist in der Lsg. das allerdings unbeständige *Diazoaminofuchsinchlorid*,

$$\begin{matrix} & \diagup C_6H_3CH_3.N:N.NH.C_6H_3.CH_3\diagdown & \\ C.Cl & & C.Cl \\ & \diagdown(C_6H_4\ .\ N\ :\ N\ .\ NH\ .\ C_6H_4)_2\diagup & \end{matrix}$$

enthalten, denn es werden dabei auf 2 Moll. Fuchsin 3 Moll. HNO_2 verbraucht. Die Geschwindigkeit der Rk. hängt von der Dissoziation und Konz. der zum Ansäuern des KNO_2 verwendeten Säure ab. Wird die Lsg. des Diazoaminofuchsins mit Soda versetzt, so fällt ein brauner, flockiger Niederschlag aus, der bei der Einw. von Säuren oder heißem W. sehr leicht in Rosolsäure übergeht und in feuchtem Zustande von kaustischem Alkali gelöst wird. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Prod. verliert bei 105° 4 Moll. H_2O und ist nicht schmelzbar. Nach der Analyse ist der Körper als *Didiazoaminorosanilin*,

$$\begin{matrix} & \diagup C_6H_3CH_3.N:N.NH.CH_3C_6H_3\diagdown & \\ HO.C & -C_6H_4\ .\ N\ :\ N\ .\ NH\ .\ C_6H_4- & C.OH \\ & \diagdown C_6H_4.OH \qquad\qquad HO.C_6H_4\diagup & \end{matrix}$$

anzusehen. Das Parafuchsin und Neufuchsin verhalten sich ebenso wie das Fuchsin und geben die korrespondierenden Derivate. *Kb.*

Richard Burian. Diazoaminoverbindungen der Imidazole und der Purinsubstanzen [2]). — Gewisse typische Purinrkk., wie z. B. mit ammoniakalischer Silberlsg., sind wahrscheinlich auf den Imidazolring des Purinkernes zurückzuführen.

$$\begin{matrix} (1)N\ .\ (6)CH & \\ \cdot \qquad \cdot & \\ (2)CH\ (5)C\ .\ NH(7) & \\ \cdot\cdot \qquad \cdot\cdot \qquad \geqslant CH(8) & \\ (3)N\ .\ (4)C\ .\ N(9) & \\ \text{Purin} & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} (\alpha)HC\ .\ NH(n) \\ \cdot\cdot \qquad \geqslant CH(\mu) \\ (\beta)HC\ .\ N \\ \text{Imidazol} \end{matrix}$$

Vf. hat nun auch im Verhalten der Imidazol- und Purinderivate gegen Diazoniumverbb. eine Übereinstimmung konstatiert. Es liefern nämlich analog dem Imidazol und seinen α-, β- und μ-Derivaten die Purinsubstanzen, in deren Imidazolring der Imidwasserstoff-(7) nicht substituiert und die Amidinbindung unverändert erhalten ist, z. B. Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin, mit Diazokörpern intensiv gefärbte Rk.-Prodd., die in ihren Eigenschaften den Diazoaminoverbb. der Imidazole [3]) sehr ähnlich sind. Während Substitutionen im Pyrimidinring ohne Einfluß auf das Zustandekommen der Rk. sind, bleibt die Rk. aus, wenn der Imid-H-(7) durch CH_3 ersetzt ist oder wenn der Imidazolring, wie in der Harnsäure, die Struktur eines cyklischen Harnstoffes hat. Es geht aus diesen Tatsachen hervor, daß die Anlagerung des Diazoesters an den Purinkern bei 7 erfolgt. Zur Darst. dieser Diazoaminoverbb. der Imidazol- und Purinderivate werden die letzteren in Alkali gelöst und unter guter Kühlung mit einem Diazokörper bzw. einem Diazotierungsgemisch zusammengebracht, wobei sofort eine rote Färbung

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 644—646. — [2]) Ber. 37, 696—707. — [3]) Ann. Chem. 235, 233; JB. f. 1886, S. 1014; Ann. Chem. 271, 28; JB. f. 1892, S. 1107.

eintritt. Die Verbb. sind gelb bis rot gefärbte, meist schön kristallisierende, beständige Substanzen, die mit ammoniakalischer Silberlsg. rote, meist gelatinöse, in NH_3 unl. Fällungen geben. Desgleichen liefern sie mit ammoniakalischer Pb-Lsg. amorphe, orangegelbe bis violettrote Niederschläge. Ferner besitzen sie Farbstoffcharakter, denn die mit Tetrazokörpern erhaltenen Prodd. färben die Pflanzenfaser direkt. A. *Diazoaminoverbb. der Imidazole.* *n-Diazobenzolsulfosäureïmidazol*, goldglänzende Schuppen oder Nadeldrusen, die sich bei 240 bis 250° bräunen und bei 270 bis 280° verkohlen. *μ-Methyl-n-diazobenzolsulfosäureïmidazol*, rotes Kristallpulver, das sich bei 150° bräunt und bei 250° verkohlt, ll. in H_2O, wl. in A. *μ-Phenyl-n-tetrazobiphenylimidazol*, braunrotes Kristallpulver, das sich bei 260° schwärzt. *μ-Sulfhydryl-αβ-diphenyl-n-tetrazobiphenylimidazol*, orangefarbene, zu Drusen vereinigte Nadeln, die bei 110° erweichen und bei 120 bis 122° unter Zers. schm. Die Imidazol-αβ-dicarbonsäuren [1]) vereinigen sich mit Diazobenzolsulfosäuren unter Abgabe von 1 Mol. CO_2 zu Imidazolmonocarbonsäurederivaten. *n-Diazobenzolsulfosäureïmidazolcarbonsäure*, rotes Kristallpulver, das sich bei 265° schwärzt. *μ-Methyl-n-diazobenzolsulfosäureïmidazolcarbonsäure*, orangefarbene, zu Drusen oder federartigen Gebilden vereinigte Nadeln, die sich bei 120° bräunen und bei 150 bis 160° verkohlen. *μ-Phenyl-n-diazobenzolsulfosäureïmidazolcarbonsäure*, braunrote Nädelchen, die sich über 200° allmählich dunkler färben. B. *Diazoaminoverbb. der Purinbasen.* *7-Diazobenzolsulfosäurexanthin*, dunkeldottergelbe Nädelchen, die bei 265° noch unverändert bleiben. *7-Diazobenzolsulfosäuretheophyllin*, glänzende, orangerote Nädelchen, die bei 265° unverändert bleiben. *7-Diazobenzolsulfosäureguanin*, gelbrote Nadeln, die bei 270° unverändert bleiben. *7-Diazobenzolsulfosäurehypoxanthin*, hellgelbe, bei 270° unverändert bleibende Nädelchen. *7-Diazobenzolsulfosäureadenin*, braunrote Nadeln, die sich über 180° zwar dunkler färben, aber bei 270° noch ungeschmolzen sind. — Keine Rk. mit Diazobenzolsulfosäure geben 1. die Imidazolderivate: n-Methylimidazol, Amarin, Diphenylacetylenureïn, und 2. die Purinderivate: Theobromin, Caffeïn, Harnsäure. *Kb.*

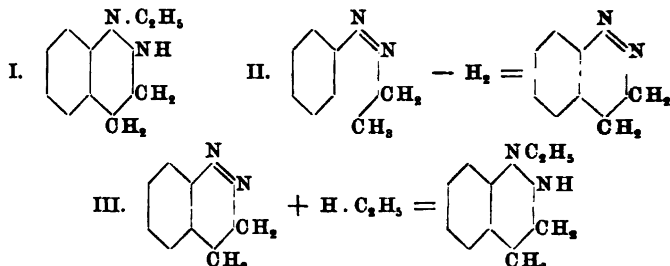
Azoverbindungen. Hydrazoverbindungen.

M. M. Tichwinsky. Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylazoäthyl [2]). — Vf. führte diese Untersuchung aus, um die Angaben über die Einw. von Zn-Äthyl auf N-haltige Verbb., welche nur in geringer Zahl vorliegen, zu vervollständigen. Er stellte das *Phenylazoäthyl*, $C_6H_5N{=}N.C_2H_5$, nach dem etwas verbesserten Verfahren von E. Fischer [3]) aus Phenylhydrazin und C_2H_5Br dar. Bei dem ersten Versuch der Einw. von Zn-Äthyl wurde unter den Prodd. der Rk. eine Fraktion, $Sdp._{18}$ 84 bis 94°, isoliert, die zum größten Teil aus *as-Diäthylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH.N(C_2H_5)_2$, bestand, was durch die Darst. des Benzoylderivats nach Schotten-Baumann, $C_6H_5N(COC_6H_5).N(C_2H_5)_2$,

---

[1]) Compt. rend. 111, 113, 740; JB. f. 1890, S. 1703. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1056—1062. — [3]) Ber. 29, 794.

Smp. 110°, bewiesen wurde. Bei der Wiederholung dieses Versuchs in größerem Maßstab, bei dem der Kolben während einer Woche in der Kältemischung stand, wurden die Fraktionen der Substanzen, welche sich in der äth. Lsg. befanden, für sich analysiert. In der Fraktion $Sdp._{10}$ 88 bis 94° wurde das *Monoäthyltetrahydrocinnolin* (I), eine sehr schwache Base, festgestellt, die wahrscheinlich nach den Rkk. II und III aus dem Azophenyläthyl entstanden ist:



Der frei werdende H red. das Azophenyläthyl zu *s-Äthylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH.NH.C_2H_5$, aus dem die Fraktion $Sdp._{10}$ 100 bis 104° besteht. In der Fraktion $Sdp._{10}$ 96 bis 105° wurde noch das *as-Diäthylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH.N(C_2H_5)_2$, isoliert. *Lw.*

E. Bandrowski und Al. Prokopeczko. Über die Einwirkung von Benzol auf Azoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — Die Kondensation von Bzl. mit *Azoxybenzol* im Sinne der Gleichung $(C_6H_5)_2N_2O + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_2N_2(C_6H_5)_2 + H_2O$ konnte unter Mitwirkung von $ZnCl_2$ oder anderer neutraler Kondensationsmittel nicht bewirkt werden. Mit Hilfe von $AlCl_3$ tritt dagegen eine energische, jedoch in anderer Richtung verlaufende Umwandlung ein. Das unter Kühlung aus 2 g Azoxybenzol, 10 g Bzl. und 7 g gepulvertem $AlCl_3$ erhaltene Reaktionsprod. blieb einige Stunden an der Luft stehen und wurde dann nach Verdünnung mit W. mittels Dampf vom Bzl. befreit. Der Rückstand wurde hierauf wiederholt mit W. ausgekocht und nach dem Trocknen mehrmals mit Ligroin extrahiert. In der Extraktionshülse blieb schließlich eine schwarzbraune Masse, der mit Bzl. ein schwarzbrauner, amorpher Körper entzogen werden konnte. Aus den Ligroinlsgg. fiel nach dem Erkalten ein gelber, kristallinischer Körper aus, der zum größten Teil in A. l. war. Der in A. unl. Körper wurde als *Diphenylazodiphenyl* [2]), $(C_6H_5.C_6H_4.N)_2$, erkannt. Der in A. l. Körper kristallisierte in gelben Blättchen vom Smp. 151° und war *Benzolazodiphenyl* [3]), $C_6H_5.N_2.C_6H_4.C_6H_5$. Das Benzolazodiphenyl wird in alkoh.-salzsaurer Lsg. durch Behandlung mit Zn-Staub in Anilin und p-Aminodiphenyl gespalten. In alkoh.-ammoniakalischer Lsg. wird es dagegen durch Zn-Staub zu einem *Hydrazoderivat* red., farblose, fadenartige Kristalle aus verd. A., ll. in A., Ä., Bzl., Smp. 122° (nach Locher 127°). Aus diesem Hydrazokörper wurden, entgegen den Angaben Lochers, 2 isomere *Diacetylderivate* erhalten, von denen sich

[1]) Krak. Anz. der Wiss. 1904, S. 158—162. — [2]) Ber. **13**, 1962; JB. f. 1880, S. 580. — [3]) Ber. **9**, 132; JB. f. 1876, S. 714; Ber. **21**, 912; JB. f. 1888, S. 1243.

das eine Derivat aus der bei gewöhnlicher Temperatur bewirkten Lsg. des Hydrazokörpers in Acetanhydrid nach einiger Zeit ausscheidet und aus A. in Blättchen vom Smp. 217° kristallisiert, während das andere Derivat aus der Mutterlauge nach dem Einengen ausfällt und aus A. in weißen Nadeln vom Smp. 176° kristallisiert. Außer den beiden genannten Azoverbb. waren bei der Einw. von $AlCl_3$ auf die benzolische Lsg. des Azoxybenzols noch ein rot gefärbter, sowie ein schwarzbrauner amorpher Körper entstanden, die indessen nicht weiter untersucht wurden. Wie mit Bzl. reagiert das Azoxybenzol auch mit anderen Kohlenwasserstoffen, so entstanden mit Toluol das *Benzolazophenyltolyl*, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_3$, Smp. 137°, und daraus sein Hydrazoderivat vom Smp. 102°, sowie das *Tolylphenylazophenyltolyl*, $(CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . N)_2$, Smp. 260°. Eine experimentelle Prüfung, ob das Phenylazodiphenyl ein Kondensationsprod. des Bzl. mit Oxyazobenzol ist, verlief resultatlos. *Kb.*

H. Monmouth Smith und W. H. McClelland. Über die molekulare Schmelzpunktserniedrigung von p-Azoxyanisol [1]). — Das von Gattermann und Ritschke [2]) dargestellte *Azoxyanisol* zeigt 2 Smpp. Beide Umwandlungspunkte erleiden nach den Untersuchungen von Schenck [3]) abnorm große Depressionen durch Zusatz fremder Stoffe. Die beobachteten mol. Depressionskonstanten lagen zwischen 503° und 859°. Ähnliche Werte sind von Auwers [4]) beobachtet worden. Vff. haben diese Bestimmungen wiederholt, in der Hoffnung, besser übereinstimmende Resultate zu erhalten, denn bei der großen Depressionskonstante könnte sich das Azoxyanisol als kryoskopisches Lösungsmittel verwenden lassen, insbesondere für die Mol.-Gew.-Bestimmung mit geringen Substanzmengen. Die Bestimmungen wurden unter besonderen Vorsichtsmaßregeln im Glycerinbade vorgenommen. Der Umwandlungspunkt des frisch bereiteten Azoxyanisols blieb nicht konstant, sondern ging während der ersten halben Stunde des Erhitzens in die Höhe, um aber nachher konstant zu bleiben. Mit Naphtalin, α-Nitronaphtalin, Anthracen, o-Acettoluid, Acetamid, p-Acettoluid, Phenetol, Zimtsäure wurden Werte von 514 bis 625, als Mittel 562, erhalten, die dem von Auwers gefundenen Werte 545 näher lagen als dem von Schenck angegebenen. Auwers fand den Wert 860 als Depressionskonstante des Benzils. Vff. prüften infolgedessen auch die Ketone: Benzil, Benzoin, Benzophenon, sowie Michlers Keton, und fanden die Mittelwerte 812, 967, 795, 724, die sämtlich größer sind als die der zuvor geprüften Körper. Diese Unterschiede sind auf einen größeren Löslichkeitskoeffizienten der Ketone im Azoxyanisol zurückzuführen. Für Substanzen mit kleinem Löslichkeitskoeffizienten scheint die Verwendung des Azoxyanisols als kryoskopisches Lösungsmittel zulässig. *Kb.*

Walther Löb. Die elektrolytische Darstellung von Azofarbstoffen [5]). — Nach diesem neuen Verfahren wird eine wäss. Lsg. oder Suspension von Amin, Kuppelungskomponent und Nitrit in mol. Ver-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1446—1450. — [2]) Ber. **23**, 1738; JB. f. 1890, S. 1255. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **25**, 349; JB. f. 1898, S. 66; Zeitschr. physik. Chem. **29**, 554; JB. f. 1899, S. 81. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **32**, 58 (1900); daselbst **42**, 631; JB. f. 1903, S. 44. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 237—238; vgl. auch daselbst **5**, 456; JB. f. 1899, S. 2450.

hältnissen der anodischen Stromwirkung ausgesetzt. Insbesondere soll sich das Verfahren zur Darst. von *Oxyazofarbstoffen* eignen. *Kb.*

C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 152926][1]). — Man erhält *saure Azofarbstoffe*, wenn man ein Gemisch des Amins mit Nitrit und einem sauren Kuppelungskomponenten in wäss. Lsg. bzw. Suspension der Anodenwirkung des elektrischen Stromes aussetzt. *Sd.*

L. Paul. Über eine natürliche Systematik der Azofarbstoffe[2]). — Vf. skizziert das von Bülow aufgestellte System zur Einteilung der Azofarbstoffe und bemerkt, daß die zurzeit möglichen Verbb. dieser Art die Zahl 100000000 überschreiten. *Kb.*

R. von Walther und A. Lehmann. Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus Amidoazobenzol[3]). — Ebenso leicht wie mit primären Basen vereinigen sich das Dinitrochlorbenzol und das Pikrylchlorid auch mit Amidoazobenzol. Bei längerem Erhitzen der beiden Komponenten auf 130° entsteht so das *α-4-Benzolazo-$α_1$-2,4-dinitrodiphenylamin*, $C_6H_3(NO_2)_2 . NH . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$, das nach wiederholtem Auskochen mit A. aus Eisessig in orangeroten Kristallen erhalten wird. Smp. 175,5 bis 176°. Pikrylchlorid vereinigt sich schon bei Wasserbadtemperatur mit Amidoazobenzol zu *α-4-Benzolazo-$α_1$-2,4,6-trinitrodiphenylamin*, $C_6H_2(NO_2)_3 . NH . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$, das aus Bzl. oder Eisessig in goldgelben Blättchen kristallisiert. Smp. 176 bis 177°. *Kb.*

W. Borsche und F. Streitberger. Über den Einfluß ungesättigter Seitenketten auf das Kuppelungsvermögen von Phenolen und die Färbung der resultierenden Oxyazoverbindungen[4]). — Die o- und p-ständigen H-Atome sind in Phenolen nicht unter allen Umständen durch Azogruppen ersetzbar, was in besonders auffallender Weise der m-Oxybenzaldehyd[5]) zeigt, der in keiner Weise mit Diazobenzol reagiert. Die Vff. haben nun den Einfluß von *αβ*-ungesättigten Kohlenstoffseitenketten in verschiedenen Stellungen zum OH auf die Kuppelungsfähigkeit der Phenole an den isomeren Oxyzimt- und *α*-Phenyloxyzimtsäuren geprüft und dabei festgestellt, daß eine Äthylenbindung in *αβ*-Stellung zum Benzolkern die Kuppelungsfähigkeit des betreffenden Phenols deutlich beeinflußt, und zwar ganz ähnlich wie eine ungesättigte Stickstoffseitenkette, d. h. wie die Ggw. einer Azogruppe. Ebensowenig wie das Dibenzolazophenol vereinigen sich die ähnlich gebauten Monoazoverbb. der Cumarin- und *α*-Phenylcumarinsäure mit einem zweiten Mol. Diazobenzol. Weiterhin hat sich ergeben, daß der störende Einfluß der ungesättigten Seitenkette am stärksten ist, wenn sie in m-Stellung zum OH sich befindet, schwächer von der p-Stellung, am geringsten von der o-Stellung aus. Um den Einfluß der fraglichen Seitenketten auf die Färbung der entstandenen Farbstoffe festzustellen, eigneten sich diese Farbstoffe wegen ihrer Schwerlöslichkeit in W. jedoch nicht, und die Sulfosäuren der Farbstoffe waren teils überhaupt nicht und teils nicht immer in der nötigen Reinheit zu erhalten. Es zeigte sich in-

---

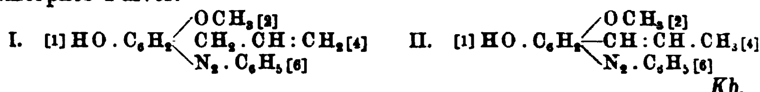
[1]) Patentbl. **25**, 1166. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1809—1816. — [3]) J. pr. Chem. [2] **69**, 42—44. — [4]) Ber. **37**, 4116—4136. — [5]) Ber. **34**, 2097.

dessen, daß die mit ungesättigten Phenolen dargestellten Benzolazosulfosäuren mit erheblich röterer Nuance auf Wolle aufziehen als die Derivate der entsprechenden gesättigten Verbb. — A. *Azoverbb. aus den Oxyzimt- und Oxyphenylpropionsäuren*: I. *Benzolazocumarsäure*, $[1]\,HO.C_6H_3 <^{CH:CH.COOH\,[2]}_{N_2.C_6H_5\,[4]}$, braunrotes Kristallpulver, Smp. 206° unter Zers. Die *Acetverb.* bildet gelbe Blätter vom Smp. 167 bis 169°. Nimmt keinen Diazorest mehr auf. *Benzolsulfosäureazocumarsäure*, dunkelrotes Pulver ohne Smp. im H_2SO_4-Bade. *Benzolazocumarin* [1]) und *Benzolsulfosäureazocumarin*, letzteres bildet rotgelbe Nädelchen aus W. *Benzolazo-m-oxyzimtsäure* bildet hellrote Kriställchen, schm. bei 168° und gibt keinen Disazokörper. Der aus m-Oxyzimtsäure und p-Diazobenzolsulfosäure entstehende Farbstoff konnte wegen seiner leichten Löslichkeit nicht isoliert werden. p-Oxyzimtsäure liefert weder mit Phenyldiazoniumchlorid noch dessen Sulfosäure definierbare Prodd. Vermutlich reagiert hierbei die Säure in der chinoiden Form $O{=}C_6H_4{=}CH.CH_2.COOH$ unter Bildung eines sehr labilen Hydrazons. — II. *Benzolazomelilotsäure*, $[1]\,HO.C_6H_3 <^{CH_2.CH_2.COOH\,[2]}_{N_2.C_6H_5\,[4]}$, hellgelbe Blättchen vom Smp. 130°; sie vereinigt sich noch mit einem zweiten Mol. Diazobenzol zu *Disbenzolazomelilotsäure* [1, 2, 4, 6], dunkelbraune Blättchen aus A., Smp. 194°. *Benzolsulfosäureazomelilotsäure* kristallisiert aus verd. HCl in dunkelroten Nädelchen. *Benzolazo-m-oxydihydrozimtsäure*, gelbrote Nädelchen vom Smp. 146°; sie nimmt noch einen Diazobenzolrest auf unter Bildung von *Disbenzolazo-m-oxydihydrozimtsäure*, braunes Kristallpulver aus A. vom Smp. 179 bis 180°. *Benzolsulfosäureazo-m-oxydihydrozimtsäure* wurde als dunkelrotes Kristallpulver erhalten. *Benzolazo-p-oxydihydrozimtsäure* bildet rote Nädelchen vom Smp. 140 bis 141°; *Benzolsulfosäureazo-p-oxydihydrozimtsäure*, ein dunkelrotes Kristallpulver. — B. *Azoverbb. aus α-Phenyloxyzimtsäuren und den α-Phenyl-β-oxyphenylpropionsäuren*: I. *α-Phenylbenzolazocumarin*, $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,O.CO \\ .CH:C.C_6H_5 \\ [4]\,N_2.C_6H_5 \end{cases}$, orangegelbe Blättchen aus A. vom Smp. 205°; *α-Phenylbenzolsulfosäureazocumarin*, orangefarbene Nädelchen; α-Phenyl-m-oxyzimtsäure gab sowohl mit Diazoniumchlorid als auch mit dessen Sulfosäure nur in untergeordneter Menge einen Farbstoff. *α-Phenylbenzolazo-p-oxyzimtsäure*, gelbe Nädelchen aus A. vom Smp. 247°. Die Sulfosäure konnte nicht erhalten werden. — II. *α-Phenylbenzolazomelilotsäure*, $[1]\,HO.C_6H_3 <^{CH_2.CH(C_6H_5).COOH\,[2]}_{N_2C_6H_5\,[4]}$, gelbrote Nädelchen vom Smp. 152 bis 153°; *α-Phenyldisbenzolazomelilotsäure* [1, 2, 4, 6], dunkelbraunes Kristallpulver aus A. vom Smp. 223°; *α-Phenylbenzolsulfosäureazomelilotsäure*, dunkelrotes Kristallpulver; *α-Phenylbenzolazo-m-oxydihydrozimtsäure*, rotgelbe Nädelchen aus A. vom Smp. 177°; *α-Phenylbenzolazo-p-oxydihydrozimtsäure*, gelbrote Blättchen aus A. vom Smp. 159°; *Benzolazoeugenol* (I), dunkelrote

---

[1]) Ber. **37**, 348.

Nadeln aus A. vom Smp. 76 bis 77°; *Benzolazoisoeugenol* (II), braunes, amorphes Pulver.



Kb.

W. Borsche. Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen. I. Abhandlung. Über die Konstitution der sogenannten Chinonmonosemicarbazone [1]). — Vf. zieht das Ergebnis seiner Untersuchungen in folgende Sätze zusammen: 1. Die aus gleichen Moll. p-Chinon und Carbaminsäurehydrazid entstehenden Kondensationsprodd. sind keine Chinonhydrazone, sondern p-Oxyazoverbb. 2. Die Annahme, es bestehe bei den p-Oxyazoverbb. ein Bestreben, die Azogruppe durch Angliederung eines H-Atoms in die Hydrazongruppe zu verwandeln, ist nicht zutreffend. Bei allen bisher bekannten Körpern dieser Art ist eher die entgegengesetzte Tendenz vorhanden. 3. Die „Chinonmonosemicarbazone" besitzen eine stärker ausgesprochene Neigung als die anderen bisher bekannten p-Oxyazoverbb., chinonartig zu reagieren. Die Fähigkeit der Oxyazokörper, Tautomerie zu zeigen, scheint also vor allem von dem Radikal, das mit der Gruppe $C_6H_4(OH).N:N$ verbunden ist, abhängig zu sein. 4. Die Bildung von Oxyazoverbb. bei der Kondensation von Carbaminsäurehydraziden mit p-Chinonen muß als ein weiterer Beweis für die Azokonstitution der p-Oxyazokörper betrachtet werden. Im experimentellen Teil werden Darst. und Eigenschaften folgender Verbb. beschrieben: I. Benzochinon und Phenylcarbaminsäurehydrazid vereinigen sich zu *Benzochinonphenylcarbaminsäurehydrazon*, p-Oxybenzolazoformanilid, $HO.C_6H_4.N:N.CO.NH.C_6H_5$, gelbrote Prismen aus A., Smp. 185 bis 186°, l. in Laugen. Mit Hydroxylaminchlorhydrat reagierte es nicht in der gewünschten Weise. Dagegen verhält es sich gegenüber Phenylhydrazin und Carbaminsäurehydraziden wie ein wahres Chinonderivat, denn durch Phenylhydrazinchlorhydrat wird es unter Entw. von N zu *Phenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid*, $HO.C_6H_4.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$, red. während es sich sehr leicht mit salzsaurem Semicarbazid zu *Chinonphenyldisemicarbazon*, $NH_2.CO.NH.N:C_6H_4:N.NH.CO.NH.C_6H_5$, mattrotes Kristallpulver vom Zersetzungsp. 242°, sowie mit Phenylsemicarbazid zu *Chinondiphenyldisemicarbazon*, $C_6H_5.NH.CO.NH.N:C_6H_4:N.NH.CO.NH.C_5H_5$, vom Zersetzungsp. 249 bis 250° kondensiert. Die Ggw. eines Hydroxyls im Chinonphenylsemicarbazon konnte mit Phenylisocyanat nicht festgestellt werden. Durch Brom wird es in *4-Oxy-3,5-dibrombenzolazoformanilid* übergeführt, gelbe Nädelchen vom Smp. 226 bis 227° unter Zers. Behufs Ermittelung der Stellung der Br-Atome wurde die Verb. durch Erwärmen mit KHO zerlegt. Da sich indessen die Spaltung sowohl mit KHO als auch mit Anilin nicht glatt vollzog, wurde das aus Benzochinon und Semicarbazidchlorhydrat erhältliche *Chinoncarbaminsäurehydrazon*, p-Oxybenzolazoformamid, dunkelgelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 178°, bromiert und dann mit 10%iger KHO zerlegt, wobei 2,6-Dibromphenol erhalten wurde. *Oxydibrombenzolazoformamid* kristallisiert aus A. in gelben

[1]) Ann. Chem. **334**, 143—200.

Nädelchen, die sich bei 225° zers. Mit Benzolsulfinsäure vereinigt sich Chinonphenylsemicarbazon zu einem Additionsprod., $HO.C_6H_4N(SO_2.C_6H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$, das sich in farblosen, seideglänzenden Nadeln abschied, bei 166 bis 167° zers. und durch verd. NaHO in seine Komponenten gespalten wurde. — Beim Erwärmen des Chinonphenylsemicarbazons mit Natriumäthylat und Äthyljodid geht es in *p-Äthoxybenzolazoformanilid*, $C_2H_5O.C_6H_4.N:N.CO.NH.C_6H_5$, über, zinnoberrote Täfelchen vom Smp. 139 bis 140°. Das gleiche Prod. entsteht auch aus p-Äthoxyphenylhydrazin [1]) und Phenylisocyanat. Durch Phenylhydrazin wird die äthylierte Azoverb. zu *Phenylcarbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid*, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$, Smp. 137 bis 138°, red. Mit Semicarbazid- bzw. Phenylsemicarbazidchlorhydrat vereinigt sie sich zu dem oben genannten Chinonphenyldisemicarbazon bzw. Chinondiphenyldisemicarbazon. Mit Benzolsulfinsäure bildet sie ein Additionsprod., weiße Nädelchen, in A. schwer l., Smp. 180°. — *p-Äthoxybenzolazoformamid*, $C_2H_5O.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$, entsteht, wenn das aus p-Äthoxyphenylhydrazin und Kaliumcyanat erhältliche Carbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid mit CrO_3 oxydiert wird. Es scheidet sich aus Methylalkohol in orangeroten, blätterigen Kristallen ab, Smp. 164 bis 165°. Beim Erwärmen mit Semicarbazidchlorhydrat in alkoh.-wäss. Lsg. wird es unter Elimination der Äthylgruppe in *Chinondisemicarbazon* [2]) umgewandelt. — Durch Behandlung des Chinonphenylsemicarbazons mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid in alkoh. Lsg. wird *Benzoyl-p-oxybenzolazoformanilid*, $C_6H_5CO.O.C_6H_4.N:N.CO.NH.C_6H_5$, dunkelgelbe Blättchen vom Smp. 168 bis 169°, erhalten. Mit Hydroxylaminsalz reagiert das Benzoat nicht. Durch Phenylhydrazin wird es zu *Benzoylphenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid*, $C_6H_5CO.O.C_6H_4.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$, farblose Nadeln vom Smp. 203 bis 204°, unl. in NaHO, red. Durch Semicarbazidchlorhydrat wird es selbst bei längerem Kochen in alkoh. Lsg. nicht verändert. Mit Benzolsulfinsäure vereinigt es sich zu einem farblosen Additionsprod., das sich bei 185° zers. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure konnte nur die Bildung der Hydrazoverb. konstatiert werden. *Benzoyl-p-oxybenzolazoformamid*, das leicht aus p-Oxybenzolazoformamid erhalten werden kann und aus A. in orangeroten Blättchen vom Smp. 191° kristallisiert, reagiert ebenfalls nicht mit Semicarbazidchlorhydrat. — II. Toluchinon vereinigt sich ebenso leicht wie Benzochinon mit Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat zu *3-Methyl-4-oxybenzolazoformanilid*, dunkelrote Kriställchen aus A., die bei 198 bis 199° unter Zers. schm. Beim Kochen mit Hydroxylaminsalz in alkoh. Lsg. wird es allmählich zers. Durch Phenylhydrazin wird es zu einer Hydrazoverb. red., die wegen ihrer Veränderlichkeit nicht weiter untersucht wurde. Mit Phenylcarbaminsäurehydrazid vereinigt es sich zu einem Diphenyldisemicarbazon, rotes Kristallpulver, das sich bei 246° zers. Bei der Einw. von Brom in Eisessig geht die Azoverb. in *3-Methyl-4-oxy-5-brombenzolazoformanilid* über, Smp. 212 bis 213°. Das Additionsprod. der Azoverb. mit Benzolsulfinsäure ist

[1]) Ber. 25, 1842; JB. f. 1892, S. 1420. — [2]) Ann. Chem. 302, 329; JB. f. 1898, S. 1450.

farblos und schm. bei 153 bis 154° unter Zers. *Benzoylmethyloxybenzolazoformanilid* kristallisiert aus A. in rotgelben Prismen vom Smp. 150°. — III. Thymochinon vereinigt sich ebenfalls leicht mit Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat zu *2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzolazoformanilid*, dunkelgelbe Nädelchen vom Smp. 179 bis 180°. Beim Erwärmen mit Phenylsemicarbazid in alkoh. Lsg. scheidet sich *Thymochinondiphenyldisemicarbazon* als dunkelgelbes Kristallpulver ab, das sich bei 242° zers. Das *Benzolsulfinsäureadditionsprod.* bildet weißliche Flocken, die sich bei 125 bis 130° zers. Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht je nach der Menge des verwendeten Broms ein Mono- oder Dibromderivat, von denen das *2-Methyl-5-isopropyl-4-oxy-3-brombenzolazoformanilid* in kanariengelben Nädelchen aus A. kristallisiert, Smp. 203°. Das *Dibromderivat* ist dem Monobromprod. sehr ähnlich und schm. bei 199 bis 200°. — IV. α-Naphtochinon vereinigt sich ebenfalls mit Phenylsemicarbazidchlorhydrat zu *4-Oxynaphtalinazoformanilid*, grünlich gelbe Nadeln, in A. sehr schwer l., Smp. 235°. Mit Phenylsemicarbazid reagiert es nicht mehr. *p-Äthoxynaphtalinazoformanilid*, gelblich weiße Nadeln vom Smp. 238°. *Benzoyl-4-oxynaphtalinazoformanilid*, gelbe Nädelchen, die sich bei 230° unter Zers. verflüssigen. *3-Brom-4-oxynaphtalinazoformanilid*, gelbe Nadeln, Smp. 250° unter Zers. Bei Einw. von mehr als 1 Mol. Brom entstehen höher bromierte Derivate. — V. β-Naphtochinon und Phenylsemicarbazidchlorhydrat vereinigen sich zu *β-Naphtochinonphenylsemicarbazon*, dunkelrote Nadeln aus Pyridin, Smp. 250 bis 251°, in den üblichen Solventien unl. *Kb.*

W. Borsche. Berichtigung [1]). — Die Angabe des Vfs. in der vorstehenden Abhandlung [2]), daß vom *Benzolazophenol* selbst keine derartigen Salze bekannt sind, ist unzutreffend. Denn das Chlorhydrat des *p-Oxyazobenzols* sei bereits vor mehreren Jahren von Hewitt und Pope [3]) dargestellt und beschrieben worden. Dagegen sei ein Hydrat des p-Oxyazobenzols von der Art, wie sie aus einer Anzahl anderer p-Oxyazokörper mit Hilfe der Säureadditionsprodd. gewonnen worden sind, nicht bekannt. *Kb.*

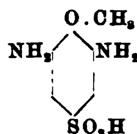
B. Prager. Vergleichende Untersuchung des tinktoriellen Verhaltens der drei isomeren Oxyazobenzole [4]). — In der Nuance gleicht das *m-Oxyazobenzol* fast dem nichtsubstituierten Azobenzol und weicht von dem o- sowie p-Isomeren nicht sehr stark, aber doch merklich nach Orange ab. Dagegen ist die relative Farbschwäche der m-Verb. bemerkenswert, denn in gleichprozentiger alkoh. Lsg. erscheint m-Oxyazobenzol nur wenig stärker als Azobenzol, *o- und p-Oxyazobenzol* aber etwa doppelt so stark. Auch die Färbung der Wollfaser in alkoh.-wäss. Lsg. durch die m-Verb. weicht in Nuance und Stärke ab. H_2SO_4 begünstigt bei allen 3 Isomeren den Färbevorgang. 1 Mol. NaHO auf 1 Mol. Oxyazobenzol im Färbebad bewirkt bei der o-Verb. eine Abschwächung, während bei der m- und p-Verb. keine Änderung eintritt. Auf Zusatz von 2 Moll. NaHO zeigt sich indessen auch hier eine Abschwächung, und zwar bei der p-Verb. in höherem Grade. Die An-

---

[1]) Ann. Chem. **336**, 346. — [2]) Daselbst **334**, 143. — [3]) Ber. **30**, 1625; JB. f. 1897, S. 2625. — [4]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie **3**, 177—179; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 164—165.

wesenheit von A. beeinträchtigt übrigens bei der m- und p-Verb. den Färbevorgang. Ähnliche Beobachtungen über den Einfluß des Säure- und Alkalizusatzes auf den Färbevorgang wurden auch bei der m- und p-Verb. in wäss. Lsg. gemacht. Durch kolorimetrische Untersuchung der Bäder wurde festgestellt, daß hier für die m- und p-Verb. die Affinität zur Wollfaser ungefähr gleich ist, da die Bäder zu etwa 50 Proz. in beiden Fällen ausgezogen waren. Die Eigentümlichkeit des o-Oxyazobenzols, von der Faser fortzusublimieren, sowie dessen Unlöslichkeit in W. können als Kriterien betrachtet werden für seine Konstitution als Chinonhydrazon, $O:C_6H_4:N.NH.C_6H_5$. *Kb.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung der 2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 148085][1]). — Man erhält *2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure* durch Tetrazotieren der 2,6-Diamidoalkylphenol-4-sulfosäuren, z. B. nebenstehender Formel, und Stehenlassen oder gelindes Erwärmen des Gemisches mit oder ohne Zusatz säurebildender Mittel. Die gebildete Tetrazophenol-4-sulfosäure soll zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet werden. *Oett.*



P. Freundler. Untersuchungen über die Entstehung von Azoverbindungen. Reduktion der o-Nitrobenzyläther[2]). — Über diese Arbeit ist bereits nach anderer Quelle[3]) referiert. *Kb.*

P. Freundler. Untersuchungen über Azoverbindungen. Reduktion von Acetalen und Nitrobenzoësäuren[4]). — Um den Einfluß der Substituenten auf die Bildung von Azoverbb. näher kennen zu lernen, hat Vf. seine früheren Untersuchungen[5]) auf die Acetale der 3 Nitrobenzaldehyde und die o- sowie p-Nitrobenzoësäure ausgedehnt, indem er diese Substanzen mit Zinkstaub, A. und Alkali behandelte. o-Nitroacetal gibt die entsprechende Azoverb. $(CH_3O)_2.CH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH.(OCH_3)_2$, *Acetal-o-azobenzol*, mit 63%iger Ausbeute. Als Nebenprodd. wurden isoliert: ein basischer Aldehyd, Anthranilsäure und die auch früher schon erhaltene Verb. $C_{14}H_8N_2O_2$. Die Azoverb. schm. bei 144° und die korrespondierende Hydrazoverb. bei 115°. m-Nitroacetal liefert 92 Proz. *Acetal-m-azobenzol*, Smp. 86°. Andere Substanzen konnten nicht isoliert werden. Der dem Acetal entsprechende *m-Azobenzaldehyd* schm. bei 150°. p-Nitroacetal liefert 83 Proz. der *Azoverb.*, sowie ein orangefarbenes Harz, das sich auch bei der Reduktion des Aldehyds bildete und von Alway[6]) bereits beschrieben wurde. Basische oder saure Prodd. entstanden nicht. Die Entstehung des Harzes ist auf die Verwendung eines p-Nitroacetals, das durch Behandlung mit Hydroxylamin nicht völlig von Aldehyd befreit war, zurückzuführen. o-Nitrobenzoësäure wird zu o-Azobenzoësäure, 62 Proz., und Anthranilsäure, 10 Proz., red. p-Nitrobenzoësäure geht in p-Azobenzoësäure über, deren Reinigung wegen ihrer Unlöslichkeit sehr erschwert ist.

---

[1]) Patentbl. 25, 205. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 38—43. — [3]) Compt. rend. 137, 521; JB. f. 1903, S. 1668; vgl. auch Compt. rend. 136, 370, 1136; Bull. soc. chim. [3] 29, 742; JB. f. 1903, S. 1806. — [4]) Compt. rend. 138, 289—291. — [5]) Daselbst 136, 370; JB. f. 1903, S. 1806; Compt. rend. 137, 521, 982; JB. f. 1903, S. 1668. — [6]) Amer. Chem. J. 28, 34 (1902).

p-Aminosäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Resultate lassen erkennen, daß nur die o-Nitroverbb. wägbare Quantitäten von Aminoderivaten liefern. *Kb.*

P. Freundler. Untersuchungen über Azoverbindungen. Reduktion der Acetale und Nitrobenzoësäuren [1]). — Aus dieser ausführlichen Mitteilung, über die bereits nach anderer Quelle [2]) referiert wurde, ist zur Ergänzung dieses Referats noch folgendes nachzutragen. *Acetal-o-azobenzol* kristallisiert in orangeroten Blättchen, Smp. 144 bis 145°, l. in Ä., Bzl., sehr wl. in kaltem A. und Ligroin. Im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 lagert es sich in Indazyl-o-benzoësäure um. *Acetal-o-hydrazobenzol*, das direkt aus der alkoh. Lsg., in der das Nitroacetal red. wurde, isoliert worden ist, kristallisierte aus Bzl. in weißen, nadelförmigen Prismen vom Smp. 114 bis 115°. Der basische Aldehyd konnte nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden, da er beim Kristallisieren aus A. verharzt und mit Ausnahme von Ä. in den üblichen Lösungsmitteln wl. ist. Derselbe löst sich aber in verd. HCl, red. ammoniakalische Silberlsg. in der Wärme und gibt sowohl ein Chloroplatinat, rotes, schwer l. Kristallpulver, als auch ein gut kristallisierendes, bei 227 bis 228° schm. Hydrazon. *Acetal-m-azobenzol* kristallisiert aus A. in roten Prismen vom Smp. 85 bis 86° und wird beim Erhitzen mit 20%iger H_2SO_4 zu dem *m-Azobenzaldehyd* verseift, orangefarbene Blättchen aus Essigsäure, sehr wl. in A., Smp. 150°. Das *Hydrazon* des letzteren schm. bei 225°. *Acetal-p-azobenzol*, orangefarbene Blättchen, sehr wl. in kaltem A., Smp. 118°, Sdp.$_{15-20}$ 250°. Durch verd. H_2SO_4 wird die Verb. zu dem *p-Azobenzaldehyd* verseift, rote Blättchen aus Amylalkohol oder Nitrobenzol, unl. in den üblichen Lösungsmitteln. Das hieraus in essigsaurer Lsg. erhältliche *Dihydrazon* kristallisiert aus Nitrobenzol in roten Nadeln vom Smp. 278,5°, l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelblauer Farbe. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß eine NO_2-Gruppe in o-Stellung die chemischen Eigenschaften der benachbarten Gruppen weitgehend verändert und daß die alkalische Reduktion eines o-Nitroderivates stets zur Bildung einer gewissen Menge des korrespondierenden Aminoderivates führt, wie z. B. bei dem o-Nitrobenzylalkohol, seinen Äthern, dem Acetal und der o-Nitrobenzoësäure. *Kb.*

P. Freundler. Untersuchungen über Azoverbindungen. Allgemeine Bemerkungen über die Reduktion der Nitroderivate in alkalischer Lösung [3]). — In Übereinstimmung mit Bamberger [4]) nimmt Vf. an, daß bei der alkalischen Reduktion der Nitroprodd. zunächst Hydroxylamine entstehen, aus denen alsdann durch Anhydrisierung die Azoverbb. hervorgehen. Bei den o-Derivaten indessen erfährt das einmal gebildete Hydroxylamin zum Teil eine weitere Reduktion zu dem Amin. Die beiden Rkk. verlaufen wahrscheinlich mit verschiedener Geschwindigkeit. Der in der o-Stellung befindliche Substituent wird ein sterisches Hindernis bezüglich der Vereinigung der beiden Reste

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 449—455. — [2]) Compt. rend. 138, 289; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 455—460. — [4]) Ber. 27, 1347, 1548; JB. f. 1894, S. 1281; Ber. 29, 863; JB. f. 1896, S. 1075; Ber. 30, 2278; JB. f. 1897, S. 2629; Ber. 31, 1500, 1513, 1522; JB. f. 1898, S. 1595, 1599, 1633; Ber. 32, 210; JB. f. 1899, S. 1509; Ber. 33, 271.

R.N: sein, so daß normal und unabhängig von der Natur des Substituenten die Aminoderivate entstehen müssen, was Vf. durch seine Untersuchungen konstatierte. Im Gegensatz hierzu nimmt Huber[1]) an, daß die Azoverbb. ein indirektes Prod. der Reduktion der Nitrokörper seien, indem das Nitroderivat zunächst in ein Nitroso-, Hydroxylamin- und schließlich partiell in ein Aminoderivat übergeht, während andererseits ein Teil des Nitrosoderivats sich mit dem Hydroxylamin zu einem Azoxyderivat vereinigt, das seinerseits durch Reduktion in das Hydrazoderivat umgewandelt wird, aus dem durch Oxydation der Azokörper hervorgeht. Nach Ansicht des Vfs. mag diese Auslegung des Vorganges vielleicht bei der von Huber eingehaltenen elekrolytischen Reduktion der Nitrokörper zutreffen, aber keineswegs bei der Darst. der Azokörper unter den gewöhnlichen Bedingungen, denn es wurde festgestellt, daß beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Azoxybenzol und Hydrazobenzol in Ggw. von K-Alkoholat quantitativ Azobenzol entsteht. Weiterhin hat Vf. festgestellt, daß o-Azobenzoësäure bei der Behandlung mit Zn-Staub in alkalisch-alkoh. Lsg. keine Spur von Anthranilsäure, dagegen die o-Nitrobenzoësäure hiervon 10 Proz. liefert, woraus sich ergibt, daß die bei der alkalischen Reduktion der o-Nitroderivate entstehenden Aminoverbb. nicht aus den Hydrazo-, Azoxy- oder Azoverbb., sondern aus den Hydroxylaminen hervorgegangen sind. *Kb.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben. [D. R.-P. Nr. 148198][2]). — Wolle in saurer Flotte bei Ggw. von Cu-Salzen sehr lebhaft und klar blau färbende *Monoazofarbstoffe* werden erhalten durch Kombination von 1,8-Amidonaphtol-3,6- bzw. -2,4-disulfosäure mit der durch Einw. von Bisulfit auf 4-Chlor-2-nitrophenol erhaltenen und diazotierten Chloramidophenolsulfosäure. Diese Säure ist verschieden von der durch Sulfurieren von p-Chlor-o-amidophenol erhaltenen isomeren p-Chlor-o-amidophenolsulfosäure. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren von besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen aus 2,3-Oxynaphtoësäure. [D. R.-P. Nr. 151205][3]). — Man kombiniert 2,3-Oxynaphtoësäure mit den Diazoverbb. p-substituierter Amidobenzol-o-sulfosäuren. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 148881][4]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 145906[5]) werden an Stelle des β-Naphtols das Resorcin, 2,7-Dioxynaphtalin und 1,8,4-Amidonaphtolsulfosäure verwendet. — Nach einem weiteren Verfahren derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 148882][4]) kombiniert man statt der substituierten Naphtylaminsulfosäuren des Patentes Nr. 145906[5]) die 1-Chlor-2-naphtylamin-6- bzw. -7-sulfosäuren oder die 2,1,6- bzw. 2,1,7-Naphtylamindisulfosäuren mit β-Naphtol. *Oett.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 433. — [2]) Patentbl. 25, 296. — [3]) Daselbst, S. 872. — [4]) Daselbst, S. 406. — [5]) JB. f. 1903, S. 1812.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines beim Nachchromieren blau werdenden Monoazofarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 151042][1]. — Man kuppelt die Diazoverbb. der 4-Nitro-1-naphtylamin-5-sulfosäure mit 1,4-Naphtolsulfosäure. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffs aus Anthranilsäure und p-Kresol. [D. R.-P. Nr. 151279][2]. — Diazotierte Anthranilsäure wird mit p-Kresol zu einem *Monoazofarbstoff* kombiniert. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines o-Oxyazofarbstoffs aus 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 153298][3]. — Zur Darst. eines *o-Oxyazofarbstoffs* wird die Diazoverb. der 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure längere Zeit in mineralsaurer Lsg. sich selbst überlassen oder mit Acetaten oder Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien behandelt und die gebildete Oxydiazoverb. mit β-Naphtol kombiniert. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus p-Amidomonoalkylanilinen. [D. R.-P. Nr. 154336][4]. — Die *Monoazofarbstoffe* werden durch Behandeln der p-Amidomonoalkylaniline (1 Mol.) mit Nitrit (2 Moll.) und Kombination der entstandenen Diazoverbb. der Alkylphenylnitrosamine mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure erhalten. Die Nitrosogruppe kann gegebenenfalls durch Verseifung abgespalten werden. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung gelbroter, zur Farblackdarstellung geeigneter Monoazofarbstoffe aus Anthranilsäurealkylestern. [D. R.-P. Nr. 154871][5]. — Man kuppelt die Diazoverbb. von Anthranilsäurealkylestern mit β-Naphtol bei Ggw. oder in Abwesenheit von Substraten. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Farblackbereitung geeigneten roten Monoazofarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 156156][6]. — Man kuppelt die Diazoverb. der o-Amidophenyläther-p-sulfosäure mit β-Naphtol. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer, nachchromierbarer Monoazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 156157][6]. — Diazotierte Pikraminsäure wird mit den Alphylsulfonverbb. der 1,8-Amidonaphtol-5-sulfosäure kombiniert. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 156440][6]. — Man behandelt die Sulfoderivate der 1,2-Naphtylaminosulfosäure mit mineralsäurebindenden Mitteln (Acetaten oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien) und kombiniert die so erhaltene α-Oxyazoverb. mit β-Naphtol. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs für Wolle.

---

[1]) Patentbl. 25, 789. — [2]) Daselbst, S. 1094. — [3]) Daselbst, S. 1449. — [4]) Daselbst, S. 1502. — [5]) Daselbst, S. 1747. — [6]) Daselbst, S. 1886.

[D. R.-P. Nr. 149106][1]). — Die durch Sulfieren, Nitrieren und Reduzieren von Acetyl-p-amidophenol erhältliche Acetyldiamidophenolsulfosäure, $CH_3CONH:NH_2:OH:SO_3H = 1:3:4:5$, liefert beim Behandeln mit HNO_2 eine ll., gelb gefärbte Diazoverb. Durch Kombination mit β-Naphtol erhält man einen *Farbstoff*, der auf Wolle in saurem Bade direkt ein trübes Bordeaux färbt, welches beim Nachchromieren in ein intensives Blauschwarz übergeht. Der neue Farbstoff besitzt ein hervorragendes Egalisierungsvermögen und lebhafte Nuance, große Licht- und Walkechtheit. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe für Wolle. [D. R.-P. Nr. 150914][2]). — Bei der Nachbehandlung mit Bichromaten die animalische Faser echt dunkelbraun färbende Monoazofarbstoffe erhält man durch Kombination von Diazonaphtalinsulfosäuren mit m-Amidophenol oder dessen Homologen. *Oett.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe aus Acidyl-p-amidophenolen. [D. R.-P. Nr. 147530][3]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 146265[4]) wird das Acidyl-p-amidophenol durch substituierte Acidyl-p-amidophenole mit zur Hydroxylgruppe unbesetzter Orthostellung, wie Acetyl-4-amidophenol-2-sulfosäure, Acetyl-4-amido-2-chlorphenol und Acetyl-5-amido-2-kresol, ersetzt. Man erhält die Acetylamidophenolsulfosäure durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die wäss. Suspension von Amidophenolsulfosäure, $(OH:NH_2:SO_3H = 1:4:2)$, in Ggw. von Natriumacetat. Sie bildet weiße, in W. ll. Nadeln. Acetylamido-o-chlorphenol erhält man durch Kochen von 4-Amido-2-chlorphenol mit Eisessig. Es ist in kaltem W. schwer, in heißem ll. und kristallisiert daraus in weißen Nadeln, Smp. 144°. Acetylamido-o-kresol, erhalten durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5-Amido-2-kresol, kristallisiert aus heißem W. in weißen Nadeln, Smp. 179°. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines violetten Monoazofarbstoffs aus 3-Chlor-4-nitroanilin und Chromotropsäure. [D. R.-P. Nr. 146654][5]). — Durch Abspalten des Acidylrestes aus dem durch Kombination von 2-Chlor-4-amidoacidylanilin mit Chromotropsäure erhaltenen Farbstoff oder durch alkalische Reduktion des aus 3-Chlor-4-nitranilin und Chromotropsäure gewonnenen Farbstoffs erhält man einen *violetten Monoazofarbstoff*. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus α-Amidoanthrachinonen. [D. R.-P. Nr. 152661][6]). — Zur Gewinnung von *Azofarbstoffen* werden die diazotierten α-Amidoanthrachinone mit Naphtolsulfosäuren gekuppelt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines gelben, besonders für die Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 150125][7]). — Diazotierte o-Amido-p-sulfobenzoësäure wird mit Phenylmethylpyrazolon

---

[1]) Patentbl. 25, 406. — [2]) Daselbst, S. 788. — [3]) Daselbst, S. 112. — [4]) Daselbst 24, 1766. — [5]) Daselbst 25, 6. — [6]) Daselbst, S. 1094. — [7]) Daselbst, S. 624.

gekuppelt. Der erhaltene *gelbe Monoazofarbstoff* eignet sich besonders zur Darst. lichtechter Farblacke und zum Färben von Papier. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von gelben bis orangegelben Säureazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 150469][1]). — Benzolazophenylanthranilsäure (Benzolazodiphenylamin-o-carbonsäure), sowie deren nächsthöhere Homologe werden in Sulfosäuren verwandelt. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung brauner beizenziehender Monoazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 152484][2]). — Man kuppelt zur Darst. brauner *Monoazofarbstoffe* Halogen-, Nitro- und Sulfoderivate der Diazobenzol-o-carbonsäure mit m-Diaminen. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 152862][3]). — Gelbe, für Farblacke geeignete *Monoazofarbstoffe* erhält man, wenn man die o-Toluidinsulfosäuren, $CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:2:4$ oder $1:2:5$, mit Phenylmethylpyrazolon kuppelt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung beizenziehender o-Oxyazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 153297][4]). — Man erhält beizenziehende *o-Oxyazofarbstoffe*, wenn man 6-Nitro-4-chlor-2-diazophenol mit Naphtolsulfosäuren (mit Ausnahme der β-Naphtoldisulfosäure R) kombiniert. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel. Verfahren zur Darstellung von substantiven Monoazofarbstoffen aus Acet-p-amidophenyloxynaphtylharnstoffmonosulfosäure. [D. R.-P. Nr. 148505][5]). — Kuppelt man die p-Acetamidophenyloxynaphtylharnstoffsulfosäure, $SO_3H(7)OH(5)C_{10}H_5(NH—CO—NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3)$ (2) (aus 1 Mol. 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure und 1 Mol. p-Amidoacetanilid mit $COCl_2$ in wäss. Lsg.), mit Diazoverbb., so erhält man orange bis blaurote substantive Monoazofarbstoffe von guter Säureechtheit und außerordentlicher Lichtechtheit. *Oett.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel. Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen, die ein Amidoarylacidyl- bzw. Amidoarylamidoacidylradikal enthalten. [D. R.-P. Nr. 151017][6]). — Amidoarylacidylamidonaphtol- bzw. Amidoarylamidoacidylamidonaphtolderivate werden mit aromatischen Diazokörpern kombiniert. *Oett.*

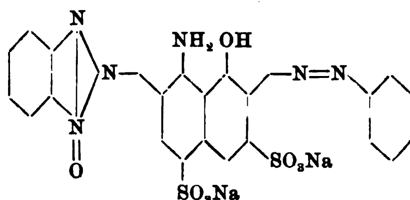
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel. Verfahren zur Darstellung blauer Monoazofarbstoffe aus Diamidokresoläthern. [D. R.-P. Nr. 153939][7]). — Zur Gewinnung von *Monoazofarbstoffen* wird aus den durch Kombination von Acidyl-2,5-diamido-p-kresoläther und 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäuren erhaltenen Farbstoffen der Acidylrest abgespalten, oder es werden die Farbstoffe aus 5-Nitro-2-amido-p-kresoläther und 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäuren der alkalischen Reduktion unterworfen. *Sd.*

---

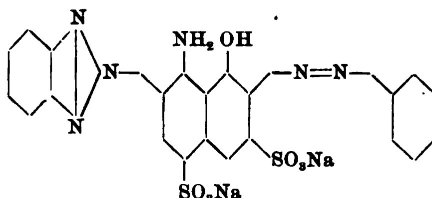
[1]) Patentbl. 25, 720. — [2]) Daselbst, S. 1133. — [3]) Daselbst, S. 1166. — [4]) Daselbst, S. 1449. — [5]) Daselbst, S. 362. — [6]) Daselbst, S. 789. — [7]) Daselbst, S. 1544.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in Basel. Verfahren zur Darstellung blauer Monoazofarbstoffe aus Diamidochlorphenoläthern. [D. R.-P. Nr. 153940][1]). — Man kombiniert die Diazoderivate von Acidyl-2,5-diamido-4-chlorphenoläthern oder 5-Nitro-2-amido-4-chlorphenoläther mit Peridioxynaphtalinsulfosäuren und behandelt die erhaltenen Farbstoffe mit verseifenden Agenzien bzw. alkal. Reduktionsmitteln. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten. [D. R.-P. Nr. 148011][2]). — Primäre Disazofarbstoffe aus 1-Amidonaphtolsulfosäuren, welche in dem NH_2-haltigen Kern der Amidonaphtolsulfosäuren den Rest von o-Nitranilin oder von dessen Derivaten enthalten, werden in der Kälte oder bei mäßiger Temperatur in alkalischer Lsg. red. Die hierbei entstehenden Farbstoffe besitzen wahrscheinlich folgende Konstitution:



oder



Oett.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 152953][3]). — Man nitriert die im Patent Nr. 138188[4]) beschriebene Sulfoanthranilsäure, diazotiert die erhaltene *Nitrosulfoanthranilsäure* und kombiniert den entstehenden Diazokörper mit β-Naphtol. Der gewonnene *Monoazofarbstoff* vermag sehr echte Farblacke zu liefern. *Sd.*

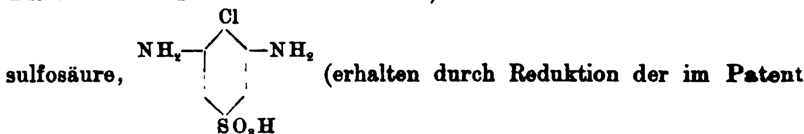
K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 155044][5]). — Man kombiniert m-Oxydiphenylamin mit sulfierten Diazonaphtalinen. *Oett.*

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer in Uerdingen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 155083][5]). Man diazotiert 1,2-Amidonaphtolsulfosäuren bei Ggw. organischer Säuren und kuppelt die erhaltene Diazoverb. mit einer alkalischen Resorcinlsg. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Disazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 150373][6]). — m-Diamidophenol-p-sulfosäure tetrazotiert und mit

[1]) Patentbl. 25, 1747. — [2]) Daselbst, S. 235. — [3]) Daselbst, S. 1166. — [4]) Daselbst 24, 344. — [5]) Daselbst 25, 1704. — [6]) Daselbst, S. 624.

zwei gleichen oder verschiedenen Komponenten kombiniert, liefert wertvolle, Wolle direkt in rotbraunen bis violetten Tönen anfärbende, beim Nachchromieren dunklere, violette bis blauschwarze Nuancen liefernde Disazofarbstoffe. Die Färbungen besitzen ganz hervorragende Beständigkeit gegen alle bei derartigen Färbungen in Frage kommenden Agenzien. Dieselben Farbstoffe werden erhalten, wenn man Diamidochlorbenzolsulfosäure,



(erhalten durch Reduktion der im Patent Nr. 116759[1]) beschriebenen Dinitrochlorbenzolsulfosäure), tetrazotiert und auf die erhaltene ll., gelb gefärbte Tetrazoverb. bei Ggw. von Soda oder wäss. Alkali Azofarbstoffkomponenten (z. B. Naphtole, Naphtolsulfo- oder -carbonsäuren, Amidonaphtolsulfosäuren usw.) einwirken läßt. In unerwarteter Weise ist also das vorhandene Cl-Atom durch die OH-Gruppe ersetzt worden. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffs für Wolle aus o-o-Diamido-p-phenolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 147880][2]). — Man erhält einen in W. l., Wolle beim Nachchromieren violettschwarz färbenden Farbstoff durch Einw. von 1 Mol. o-o-Tetrazophenol-p-sulfosäure auf 2 Moll. β-Naphtol. Die o-o-Diamidophenolsulfosäure erhält man durch Reduktion der o-o-Dinitro-p-p-phenolsulfosäure. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma: Darstellung eines Disazofarbstoffs für Wolle [D. R.-P. Nr. 148213][3]) wird statt der o-o-Diamidophenolsulfosäure der durch Diazotieren von o-Nitroamidophenol-p-sulfosäure und β-Naphtol und darauf folgendes Reduzieren erhaltene Amidomonoazofarbstoff, $C_6H_2[N{=}N{-}C_{10}H_6OH(\beta)]OH.NH_2.SO_3H$ (1,2,3,5), diazotiert und mit 1 Mol. β-Naphtol gekuppelt. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von gemischten Disazofarbstoffen für Wolle aus o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 148212][4]). — Durch Tetrazotieren von o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure und Kuppeln mit 2 verschiedenen Komponenten oder durch Reduktion und Diazotierung der entsprechenden o-Nitro-o-oxyazofarbstoffe und Kuppeln derselben mit der zweiten Komponente erhält man wertvolle gemischte Disazofarbstoffe, $R{-}N{=}N{-}C_6H_5(OH){-}N{=}N{-}R_1$, die Wolle braunrot bis tiefbraun färben und auf der Faser mit Metallsalzen sehr echte braune bis schwarze Lacke geben. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Nitroamidosalicylsäure. [D. R.-P. Nr. 150124][5]). — Im Verfahren des Patentes Nr. 110711[6]) wird statt der Pikraminsäure oder Nitroamidophenolsulfosäure hier die Nitroamidosalicylsäure verwendet. *Oett.*

---

[1]) Patentbl. **22**, 80. — [2]) Daselbst **25**, 112. — [3]) Daselbst, S. 257. — [4]) Daselbst, S. 297. — [5]) Daselbst, S. 624. — [6]) Daselbst **21**, 796.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 153299][1]). — Man kombiniert den aus diazotierter Di-o-chloranilinsulfosäure und Amidonaphtoldisulfosäure K oder H gewonnenen o-Amidoazofarbstoff in alkalischer oder saurer Lsg. mit Diazoverbb. zu *Disazofarbstoffen*. *Sd.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 151332][2]). — Man läßt auf die durch Kombination von Diazoverbb. mit 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure entstehenden Monoazofarbstoffe die Diazoverbb. von Nitroderivaten des o-Amidophenols in alkalischer Lsg. einwirken. — Nach einem weiteren Patent desselben unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 155740][3]) werden an Stelle der Nitroderivate des o-Amidophenols die Diazoverbb. von Chlorderivaten des o-Amidophenols mit 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure kombiniert. *Oett.*

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe aus Benzoyl-2,5,7-amidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 152483][4]). — In dem Verfahren des Patentes Nr. 127140[5]) zur Darstellung von *substantiven Disazofarbstoffen* kann die dort verwendete Acetyl-2,5,7-amidonaphtolsulfosäure durch die Benzoyl-2,5,7-amidonaphtolsulfosäure ersetzt werden. *Sd.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 152679][4]). — Zur Gewinnung von *Disazofarbstoffen* wird ein tetrazotiertes p-Diamin (1 Mol.) mit einem Glycin einer Amidonaphtolsulfosäure (2 Moll.) in alkalischer Lsg. gekuppelt. Oder man kombiniert ein in alkalischer Lsg. aus einem p-Diamin und dem Glycin einer Amidonaphtolsulfosäure erhaltenes Zwischenprod. mit Oxycarbonsäuren der Benzolreihe, m-Diaminen der Benzolreihe, β-Naphtol, den Sulfosäuren des α- oder β-Naphtols, α- und β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren oder den Amidonaphtolsulfosäuren. *Sd.*

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol. [D. R.-P. Nr. 147060][6]). — Kombiniert man die Diazoverb. des 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenols mit 1,6- bzw. 1,7-Naphtylaminsulfosäure und kuppelt nach erneuter Diazotierung mit 1,4- und 1,5-Naphtolsulfosäure, so erhält man schwarze nachchromierbare sekundäre *Disazofarbstoffe*. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Trisazofarbstoffen aus Monoacetyltriamidobenzol. [D. R.-P. Nr. 151204][7]). — Die von den Kuppelungsprodd. aus 1 Mol. eines p-Diamins und 1 Mol. 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure erhaltenen Tetrazoverbb. werden mit 2 Moll. Monoacetyltriamidobenzol gekuppelt. *Oett.*

---

[1]) Patentbl. 25, 1276. — [2]) Daselbst, S. 872. — [3]) Daselbst, S. 1747. — [4]) Daselbst, S. 1133. — [5]) Daselbst 23, 169. — [6]) Daselbst 25, 73. — [7]) Daselbst, S. 789.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Polyazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 148542][1]). — Man erhält Baumwolle direkt färbende Polyazofarbstoffe, wenn man die aus diazotierter Triamidobenzolazobenzolsulfosäure oder deren Homologen durch Kuppeln mit γ-Amidonaphtolsulfosäure erhältlichen Disazofarbstoffe nach dem Tetrazotieren mit 2 Moll. m-Toluylendiamin vereinigt. *Oett.*

Schoellkopf, Hartford und Hanna Company in Buffalo, V. St. A. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 153557][2]). — Man erhält *Polyazofarbstoffe*, wenn man zuerst eine Tetrazoverb. (1 Mol.) mit Amidonaphtoldisulfosäure (1 Mol.) in mineralsaurer Lsg. kuppelt und dann mit diesem Zwischenprod. in alkalischer Lsg. eine Diazoverb. und ein Amin- oder Phenolradikal kombiniert. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung echter unlöslicher rotbrauner Azofarbstoffe auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 155396][3]). — Man erhält echte unl. rotbraune *Azofarbstoffe* auf der Faser durch Diazotieren von p-Nitrobenzolazo-o-toluidin, $NO_2C_6H_4N{=}NC_6H_3(NH_2)(CH_3)$, und Kuppeln mit β-Naphtol. *Oett.*

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Herstellung eines echten blauschwarzen Farbstoffs auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 147276][4]). — Man behandelt die mit der Diazoverb. der 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure imprägnierte Ware mit Alkalien. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farblacken. [D. R.-P. Nr. 152305][5]). — Zur Gewinnung von *Farblacken* werden niedrig schmelzende Azofarbstoffe mit den Substraten und mit oder ohne Zusatz von Mitteln, welche das Schmelzen der Farbstoffe erleichtern, innig, trocken oder in angeteigter Form, gemischt und nötigenfalls getrocknet. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von lichtechten Farblacken. [D. R.-P. Nr. 152552][6]). — o-Amidobenzoësäure wird diazotiert und mit 1-Naphtol-3,6-disulfosäure zu einem *Monoazofarbstoff* vereint, der in üblicher Weise in einen *Farblack* übergeführt wird. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung lichtechter Farblacke. [D. R.-P. Nr. 154533][7]). — Man führt die aus diazotierter Amidoazobenzoldisulfosäure und Naphtolsulfosäuren erhaltenen Azofarbstoffe nach den üblichen Methoden in *Farblacke* über. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung lichtechter Farblacke. [D. R.-P. Nr. 154668][8]). — Der durch Kuppeln von tetrazotiertem Benzidin mit 2 Moll. 2,6-Naphtylaminsulfosäure erhältliche *Azofarbstoff* wird nach den bei der Pigmentfarbendarst. üblichen Methoden in Farblacke übergeführt. *Oett.*

---

[1]) Patentbl. **25**, 362. — [2]) Daselbst, S. 1276. — [3]) Daselbst, S. 1824. — [4]) Daselbst, S. 20. — [5]) Daselbst, S. 1094; vgl. auch daselbst, S. 1197, D. R.-P. Nr. 152344. — [6]) Daselbst, S. 1094. — [7]) Daselbst, S. 1474. — [8]) Daselbst, S. 1886.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung lichtechter Farblacke. [D. R.-P. Nr. 156004][1]). — Der aus 1-Naphtylamin-3,8-disulfosäure und β-Naphtol erhaltene *Monoazofarbstoff* wird nach den bei der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Methoden in Farblacke übergeführt. *Oett.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung blauer bis blauschwarzer Farblacke. [D. R.-P. Nr. 148506][2]). — Wird der durch Behandeln von 2,5,7-Diazonaphtolsulfosäure (aus Amidonaphtolsulfosäure, $SO_3H_{[7]}OH_{[5]}C_{10}H_5(NH_2)_{[2]}$), mit Alkalien erhaltene Farbstoff nach den bei der Lackfabrikation üblichen Fällungsmethoden ausgefällt, so erhält man *blaue bis blauschwarze Farblacke.* *Oett.*

J. Potter van Loon. Benzidinumlagerung[3]). — Die quantitativ angestellten Versuche über die Umlagerung des *Hydrazobenzols* in *Benzidin* und *Diphenylin* haben ergeben: Bei gewöhnlicher Temperatur werden durch $^1/_{10}$ n-HCl 84 Proz., durch $^1/_1$ n-HCl oder -HBr 90 Proz., bei 100° dagegen durch $^1/_{10}$ n-HCl, -HNO_3, -H_2SO_4 und -HBr nur 66,4 bzw. 67,3, 63,1 und 65,8 Proz. Hydrazobenzol in Benzidin umgewandelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt bei 25° von der Konz. der Säure ab und nimmt rascher als die Konz. zu. *Kb.*

A. F. Holleman und J. Potter van Loon. Benzidinumlagerung[4]). — Die Umwandlung des *Hydrazobenzols* durch Säuren wird nicht allein durch die Konz. der Säure und die Temperatur, sondern auch in geringem Maße durch die Art des Lösungsmittels beeinflußt. Äthyl- und Methylalkohol als Lösungsmittel liefern z. B. weniger *Benzidin* und mehr *Diphenylin.* Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich, daß die Umwandlung nach der Gleichung $\frac{dC_6}{dt} = K \cdot C_{HCl}^2$ erfolgt, worin C_6 = Konz. des gebildeten Benzidins, C_{HCl} = Konz. der HCl zu einem beliebigen Zeitpunkt, t = Zeit in Minuten, K = Reaktionskonstante. Vergleichende Versuche über die Einw. von HCl und Dichloressigsäure haben ergeben, daß die Reaktionskonstante proportional ist dem Grade der Ionisierung der verwendeten Säure, was erkennen läßt, daß die Umwandlung durch die H-Ionen der Säuren bewirkt wird. *Kb.*

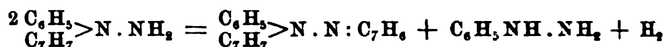
Hydrazine und Hydrazone.

Rudolf Ofner. Beobachtungen über $\alpha\alpha$-Benzylphenylhydrazin[5]). — Vf. beobachtete, daß in dem käuflichen *Benzylphenylhydrazin* verschiedener Provenienz stets *Benzylidenbenzylphenylhydrazon* vom Smp. 110 bis 111° enthalten war und auf Zusatz von A. nach einigen Stunden zum Teil auskristallisierte. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß

---

[1]) Patentbl. 25, 1886. — [2]) Daselbst, S. 363. — [3]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1902, S. 377—378; Ref. Chem. Centr. 75, I, 792. — [4]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1903, S. 262—267; Ref. Chem. Centr. 75, I, 793; vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Wien. Akad. Ber. 113, 193—202.

das Vorkommen des genannten Hydrazons im Benzylphenylhydrazin auf eine Zersetzung des letzteren im Sinne der Gleichung



$$2\,{}^{C_6H_5}_{C_7H_7}{>}N.NH_2 = {}^{C_6H_5}_{C_7H_7}{>}N.N:C_7H_6 + C_6H_5NH.NH_2 + H_2$$

zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde soll das Hydrazin vor der Verwendung stets einem Reinigungsverfahren unterworfen werden, das darin besteht, daß man es in der berechneten stark verdünnten Menge HCl löst und mit konz. HCl als Chlorhydrat fällt, letzteres in angesäuertem W. löst, mit Ä. ausschüttelt und aus der wäss. Lsg. die Base mit KHO abscheidet. Diese wird dann mit Äther aufgenommen, mit Ätzkali getrocknet und bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers als beinahe farbloses Öl zurück, das im Vakuum bei 216 bis 218° unter 38 mm Druck unzers. destilliert. In einer Kältemischung erstarrte die reine Base nicht. Unter gewöhnlichem Luftdruck erhitzt, beginnt sie bei 185° zu sieden unter Zers. Die hydrazonfreie Base löst sich in verd. HCl klar auf ohne Hinterlassung schmieriger Substanzen. Vf. bemerkt zum Schluß, daß diese bisher unbekannte, zuweilen recht bedeutende Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins Irrtümer veranlaßt hat, und verweist in dieser Beziehung auf die Arbeiten von Minunni[1]) über das Semicarbazid des Benzylphenylhydrazins, von Philipps[2]) über Diphenyldibenzyltetrazon, sowie von Paal und Bodewig[3]) über die Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin. *Kb.*

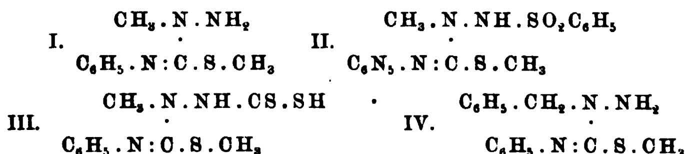
A. Moulin. Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von Chromsäure auf Diphenylcarbazid[4]). — Die bereits von Cazeneuve[5]) beobachtete violette Färbung beim Zusatz einer essigsauren Lsg. von *Diphenylcarbazid* zu einer Lsg. von CrO_3 oder eines Chromats hat Vf. für die kolorimetrische Bestimmung des Cr benutzt[6]). Je nach der Konz. der CrO_3-Lsgg. und der Menge des Diphenylcarbazids treten nun verschiedene Farben auf, die näher untersucht wurden. Die verschiedenen Verbb. werden vorerst als violette, granatrote und braune Verb. bezeichnet. Zu den Versuchen diente folgende Lsg.: 2 g Diphenylcarbazid. 10 ccm Essigsäure, 90%iger A., zu 200 ccm aufgefüllt. Die *violette Verb.* entsteht auf Zusatz von 400 ccm der Diphenylcarbazidlsg. zu einer Lsg. von 1 g CrO_3 in 1 l H_2O und läßt sich nach Zusatz von Essigsäure mit Chlf. ausschütteln. Beim Verdampfen des Chlf. bleibt sie in Form von violetten Lamellen zurück. Aus sehr verd. A. wird sie in glänzenden violetten Flittern erhalten, l. mit violetter Farbe in Chlf., A., Essigsäure. H_2SO_4; unl. in HCl. Beim Erhitzen schmilzt und verbrennt sie unter Hinterlassung von Cr_2O_3. Die *braune Verb.* wurde erhalten auf Zusatz von 400 ccm Diphenylcarbazidlsg. zu einer Lsg. von 20 g CrO_3 in 1 l H_2O. Es entwickelte sich dabei neben einem Aldehyd ein Gas, das H und N enthält. Der entstandene Niederschlag stellt nach wiederholtem Waschen mit heißem A. ein kastanienbraunes, sehr leichtes, in A. und Essigsäure nahezu unl. Pulver dar. Die alkoh. Waschfl. hinterließen beim Verdampfen die *granatrote Verb.*, welche, in W. suspendiert, nach

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, 243; JB. f. 1897, S. 2724. — [2]) Ann. Chem. 252, 290; JB. f. 1889, S. 1264. — [3]) Ber. 25, 2902; JB. f. 1892, S. 1427. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 31, 296—300. — [5]) Daselbst [3] 23, 704 (1900). — [6]) Daselbst [3] 31, 295.

Zusatz von Essigsäure mit Chlf. aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Chlf. hinterbleibt sie in dunkelgranatroten Blättchen, l. in Essigsäure, A. und H_2SO_4. Beim Glühen hinterläßt sie Cr_2O_3. Die violette und rote Verb. sind nach Zus. wie Eigenschaften einander sehr ähnlich und weisen nur einen verschiedenen Gehalt von Cr auf. *Kb.*

M. Busch, E. Opfermann und H. Walther. Über die Anlagerung von Alkylisocyanaten und Senfölen an primäre Hydrazine[1]). — Durch frühere Untersuchungen[2]) ist bewiesen worden, daß die Vereinigung von Senfölen mit primären Hydrazinen je nach den Bedingungen an dem einen oder anderen N-Atom des Hydrazins erfolgt. Die Vff. haben nun die weniger leicht zugänglichen primären Alphylhydrazine in dieser Hinsicht geprüft und dabei festgestellt, daß Methyl- wie Benzylhydrazin die Senföle ausschließlich am α-N aufnehmen und die entstandenen 2,4-Verbb. sich meist nicht in 1,4-Verbb. umlagern lassen. Dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt auch für die Anlagerung von Alkylisocyanaten. Benzhydrazid dagegen nimmt sowohl Phenylisocyanat wie Phenylsenföl nur am β-N auf. Zur Unterscheidung der beiden Isomeren dient entweder die Phosgenrk., wobei die 2,4-Verbb. die alkalil. Thiourazole und die 1,4-Isomeren die alkaliunl. Thiobiazole bilden, oder das Verhalten gegen Benzaldehyd, mit dem die 2,4-Derivate im Gegensatze zu den 1,4-Verbb. sich leicht kondensieren. Im experimentellen Teil werden Darst. und Eigenschaften folgender Verbb. beschrieben. *2,4-Dimethylthiosemicarbazid*, $CH_3.N(CS.NH.CH_3).NH_2$, aus Methylhydrazin und Methylsenföl, farblose Blätter vom Smp. 137 bis 138°; das *m-Nitrobenzaldehydderivat*, gelbe Nädelchen, ist schwer l. und schm. bei 227 bis 228°. *2-Methyl-4-allylthiosemicarbazid*, $CH_3N(CS.NH.C_3H_5).NH_2$, aus Methylhydrazin und Allylsenföl, bildet wasserhelle Platten vom Smp. 57°, ll. in A.; das *m-Nitrobenzaldehydderivat* kristallisiert in gelben Nadeln vom Smp. 132°. *2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $CH_3.N(CS.NH.C_6H_5).NH_2$, aus Methylhydrazin und Phenylsenföl, ist bereits von Marckwald und Sedlaczek beschrieben und zu den labilen Thiosemicarbaziden gerechnet worden, obwohl seine Umwandlung in das Isomere nicht gelang. Es vereinigt sich sehr leicht mit Benzaldehyd zu einem bei 132° schm. Prod. Beim Methylieren geht es in den *Methyläther* (I) über. Durch Behandeln des Ä. mit verd. NaHO und Benzolsulfochlorid entsteht das *Sulfon* (II), weiße nadelförmige Kristalle vom Smp. 93 bis 94°.



Auch CS_2 addiert der Ä. sehr leicht unter Bildung der betreffenden *Dithiocarbazinsäure* (III). Mit Benzaldehyd kondensiert er sich ebenfalls leicht unter Entweichen von H_2O und Methylmercaptan zu *Benzaldehyd-*

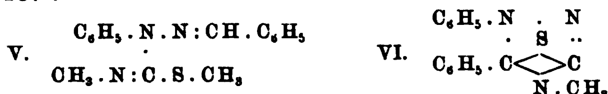
[1]) Ber. 37, 2318—2333. — [2]) Ber. 34, 322; vgl. auch Ber. 25, 3098; JB. f. 1892, S. 952; Ber. 32, 1081; JB. f. 1899, S. 2499.

methylphenylsemicarbazid, Smp. 108°. Aus Methylhydrazin und Äthylisocyanat entsteht *2-Methyl-4-äthylsemicarbazid*, $CH_3.N(CO.NH.C_2H_5).NH_2$, weiße Nadeln aus A., Smp. 154 bis 155°. Das *m-Nitrobenzaldehydderivat* kristallisiert in gelben Nadeln vom Smp. 142 bis 143°. Methylhydrazin und Phenylisocyanat vereinigen sich zu *2-Methyl-4-phenylsemicarbazid*, $CH_3.N(CO.NH.C_6H_5).NH_2$, wasserhelle Kristalle vom Smp. 93 bis 94°. Die Benzalverb., weiße Nadeln, schm. bei 108°. Das aus Benzylhydrazin und KCNO entstehende Prod. ist entgegen der Auffassung von Curtius[1]) das *2-Benzylsemicarbazid*, $C_6H_5.CH_2.N(CO.NH_2).NH_2$, flache Nadeln aus A. vom Smp. 127 bis 128°, dessen Benzalverb. bei 153 bis 154° schm. Benzylhydrazin und Äthylisocyanat liefern das *2-Benzyl-4-äthylsemicarbazid*, $C_6H_5CH_2.N(CO.NHC_2H_5).NH_2$, dessen m-Nitrobenzalverb., gelbe Plättchen, bei 106° schm. Benzylhydrazin und Phenylisocyanat geben neben dem *Diharnstoff*, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_5$, vom Smp. 222° das *2-Benzyl-4-phenylsemicarbazid*, spießige Kristalle vom Smp. 109 bis 110°, dessen Benzalverb., farblose Nadeln, bei 152° schm. Benzylhydrazin und Methylsenföl vereinigen sich zu *2-Benzyl-4-methylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.CH_2.N(CS.NH.CH_3).NH_2$, wasserhelle Platten vom Smp. 129°, die sich durch Erhitzen auf 150° nicht in die 1,4-Verb. umwandeln ließen. Das Benzalderivat schm. bei 147°. Aus Benzylhydrazin und Allylsenföl entsteht *2-Benzyl-4-allylthiosemicarbazid*, Prismen vom Smp. 61°, dessen Benzalderivat bei 106 bis 107° schm. Die Umlagerung gelang nicht. Aus Benzylhydrazin und Phenylsenföl bildet sich entgegen der Annahme von Curtius[1]) *2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid*, silberglänzende Blättchen vom Smp. 123°, dessen Benzolverb. bei 132° schm. Der *Methyläther* (IV), aus dem Thiosemicarbazid und Jodmethyl erhalten, ist ein gelbbraunes Öl und vereinigt sich mit Benzolsulfochlorid zu einem Sulfon, Smp. 126°, sowie mit Benzaldehyd zu einer Benzalverb., Smp. 104°. Das Thiosemicarbazid ließ sich durch längeres Erhitzen auf 130° in sein Isomeres, das *1-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid*, Smp. 155°, umwandeln. Benzhydrazid und Phenylsenföl vereinigen sich selbst bei 0° nur zu dem *1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.CO.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, wasserhelle Nadeln vom Smp. 166 bis 167°. Die Verb. neigt zu innerer Kondensation unter Bildung von Biazol- und Triazolderivaten und reagiert außerdem nicht mit Benzaldehyd. Mit Phenylisocyanat liefert Benzhydrazid das *1-Benzoyl-4-phenylsemicarbazid*, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$, wasserhelle Blätter aus A., Smp. 210°. Zum Schluß werden noch einige Semicarbazidabkömmlinge des Phenylhydrazins angeführt. *2,4-Diphenylthiosemicarbazid* unterscheidet sich von seinem Isomeren durch seine Basizität[2]). Das *Chlorhydrat* desselben entsteht beim Zutropfen konz. alkoh. HCl zur äth. Lsg. der Base als weißer Niederschlag, Smp. 157°. Durch W. zerlegbar. Die aus Phenylhydrazin und Methylsenföl entstehende Verb. ist *2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid*, entgegen der Annahme von Dixon und Marckwald[3]). Das *Chlorhydrat* desselben schm. bei 177°. Das *Benzalderivat* bildet sich leicht, farblose Nadeln vom Smp. 151 bis 152°. Der *Methyläther*, $C_6H_5.N(NH_2).C(S.CH_3):N.CH_3$,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 62, 97 (1900). — [2]) Ber. 34, 320. — [3]) Ber. 25, 3107; JB. f. 1892, S. 952.

rötliches Öl, reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung von Mercaptan und der normalen *Benzylidenverb.* (V), farblose Kristalle vom Smp. 136 bis 137°.



Beim Erhitzen auf 130° lagert sich das Thiosemicarbazid in *1-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid* um, das entgegen den Angaben von Marckwald den Smp. von 170° zeigt. Mit Benzaldehyd vereinigt sich bei 170° auch die 1,4-Verb. zu *Endothiodiphenylmethyltriazol* (VI), bernsteingelbe Platten aus Chlf.-A., Smp. 242 bis 243°. Dasselbe Prod. geht andererseits aus der Einw. von Methylamin auf Diphenyljodthiobiazolinthiomethan [1]) hervor. *Kb.*

Carl Bülow. Über das Oxalsäurephenylhydrazidhydrazid und seine Abkömmlinge [2]). — Das aus Phenylhydrazin und Oxalsäureester erhältliche Oxalsäureestermonophenylhydrazid [3]) reagiert sehr leicht in alkoh. Lsg. mit Hydrazinhydrat unter Bildung des *Phenylhydrazidoxalhydrazids*, $C_6H_5.NH.NH.CO.CO.NH.NH_2$, perlmutterglänzende Blätter vom Smp. 205 bis 206°, l. in verd. HCl und KOH. Die Löslichkeit in Alkali wird auf die Existenz der Verb. in einer tautomeren Enolform zurückgeführt. Unl. in Ligroin, ll. in Eisessig, heißem H_2O und A. Zur Charakterisierung der Verb., die sowohl Fehlingsche Lsg. als $AgNO_3$ reduziert und die Bülowsche Rk. gibt, wurden folgende Derivate dargestellt: *Phenylhydrazidoxalacetylhydrazid*, $C_6H_5.NH.NH.CO.CO.NH.NH.CO.CH_3$, spießige Kristalle vom Smp. 220 bis 221°, unl. in verd. HCl, l. in verd. KOH. *Phenylhydrazidoxalbenzaldehydrazon*, $C_6H_5.NH.NH.CO.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, glashelle Nadeln vom Smp. 249 bis 250°, l. in KOH. *N-(Phenylhydrazidoxalamid-)2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*,



weißes Kristallpulver vom Smp. 194 bis 195°, l. in KHO. *Kb.*

R. Stollé und A. Benrath. Über die Einwirkung von Jod und halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins [4]). — *Dibenzoylhydrazin*, $C_6H_5CO.NHNH.COC_6H_5$, wurde durch Schütteln einer Lsg. von 1 Mol. Hydrazinsulfat in 4 Moll. verd. KHO mit Benzoylchlorid dargestellt. Feine, glänzende, verfilzte Nädelchen aus heißem W. oder A. In kaltem W. fast unl. Ein Zusatz von Soda erhöht die Löslichkeit. In Alkali löst es sich unter Gelbfärbung, indem das Alkalisalz entsteht. *Dibenzoylhydrazinkalium*, $C_6H_5.CO.NK.NH.COC_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Dibenzoylhydrazin in alkoh. Lsg. mit KHO und scheidet sich beim Erkalten in flachen, glänzenden Nädelchen ab. In gleicher Weise wurde mittels Na-Alkoholat das *Na-Salz* erhalten, das in feuchtem Zustande schon durch die CO_2 der Luft zerlegt wird. Durch Umsetzung des Na-Salzes mit $AgNO_3$ in wäss.

[1]) J. pr. Chem. [3] 67, 222; JB. f. 1903, S. 1684 ff. — [2]) Ber. 37, 2424—2428. — [3]) Ann. Chem. 236, 194; JB. f. 1886, S. 1080. — [4]) J. pr. Chem. [2] 70, 263—280.

Lsg. bildet sich das *Ag-Salz*, schwach gelb gefärbtes, lichtbeständiges Pulver, unl. in W. und A. Beim Kochen mit W. oder A. zers. es sich in Ag_2O und Dibenzoylhydrazin. Beim Erhitzen liefert es Diphenylfurodiazol, $C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N.N \diagdown}{\diagdown O \diagup}C.C_6H_5$. Analog dem Ag-Salz wurde das *Quecksilberdibenzoylhydrazidchlorid*, $C_6H_5.CO.N(HgCl).NH.COC_6H_5$, dargestellt. In alkoh. Lsg. bildet sich indessen ein weißer, chlorfreier Niederschlag, der wahrscheinlich Dibenzoylhydrazinquecksilber ist. Das *Pb-Salz* fällt beim Zusatz einer wäss. Lsg. des Na-Salzes zu überschüssiger $Pb(NO_3)_2$-Lsg. als weißer Niederschlag aus. Bei Anwendung von Pb-Acetat oder beim Kochen des weißen Salzes mit $Pb(OH)_2$ entsteht ein gelbes Salz. Wird das in Äther suspendierte Ag-Salz mit äther. Jodlsg. behandelt, so bildet sich *Azodibenzoyl* und Dibenzoylhydrazin, die leicht mit Äther zu trennen sind. Die langgestreckten orangeroten Kristallblätter des Azodibenzoyls aus Ä. sind ll. in Ä., A., Bzl., unl. in W., verpuffen bei schnellem Erhitzen schwach und werden durch Reduktionsmittel zur Hydrazoverb. reduziert. Smp. 118°. Mit konz. H_2SO_4 verpufft es ziemlich heftig. Durch absol. A. wird es selbst beim Kochen nicht verändert, dagegen wird es durch W. bei Zimmertemperatur allmählich, bei 60° rascher in Tribenzoylhydrazin, Benzoësäure und N zersetzt. Alkoh. Natriumalkoholatlsg. zerlegt es in der Kälte in Benzoësäure, Dibenzoylhydrazin und N. Ein Gemisch von 3 Tln. H_2SO_4 und 1 Tl. H_2O verwandelt es in Benzoësäure, Hydrazin und N. Das *Tribenzoylhydrazin*, das ferner bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das in Ä. oder Tetrachlorkohlenstoff suspendierte Dibenzoylhydrazinnatrium entsteht, kristallisiert aus verd. A. in farblosen Prismen und schm. bei 206°. In W. und Ä. schwer, in heißem A. ll.; Alkalien spalten eine C_6H_5CO-Gruppe ab. Das bei der Einw. von überschüssigem Benzoylchlorid auf Dibenzhydrazid in Pyridinlsg. erhältliche *Tetrabenzoylhydrazin* ist ein kleinkristallinisches Pulver vom Smp. 220°. Acetylchlorid und das Na-Salz liefern in äther. Lsg. das *Acetyldibenzoylhydrazin*, $C_6H_5CO.NH.N(COCH_3).COC_6H_5$, derbe, farblose Kristalle aus A. Smp. 169 bis 172°, wenig l. in A., Ä., ll. in w. A., Alkalien spalten den Acetylrest ab. Chlorkohlensäureester und Dibenzoylhydrazinsilber reagieren schon in der Kälte unter Bildung von *Dibenzoylhydrazidoameisensäureäthylester*, $C_6H_5CO.NH.N(CO.C_6H_5).COOC_2H_5$, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 130°. Die Verseifung gelang nicht. Bei kurzem Kochen mit alkoh. NaHO entstand Dibenzoylhydrazinnatrium. Hydrazinhydrat mit Ä. überschichtet und unter guter Kühlung allmählich mit Chlorkohlensäureester versetzt, gibt *Hydrazidoameisensäureester*, der beim Einleiten von HCl-Gas in die abgehobene äther. Lsg. als *Chlorhydrat*, $C_2H_5OOC.NH.NH_2HCl$, in Form farbloser, stark hygroskopischer Kristalle ausfällt. Smp. 129°. Dibenzoylhydrazinnatrium und Chloressigester bilden beim Erhitzen auf 130° im Rohr *Dibenzoylhydrazidoessigsäureäthylester*, farblose Kristalle vom Smp. 112 bis 113°. Durch Verseifen des Esters mit Na-Alkoholat und darauffolgendes Neutralisieren der Lsg. mit HNO_3 entsteht auf Zusatz von $AgNO_3$ das Ag-Salz der Dibenzoylhydrazidoessigsäure als weißer Niederschlag, aus dem mittels Salpetersäure die freie *Dibenzoylhydrazidoessigsäure* gewonnen wurde. Kleine, flache, farblose Prismen vom Smp. 195° unter Gasentw.

Dibenzoylhydrazinnatrium und Benzylchlorid liefern beim Erhitzen auf 150° das *Dibenzoylbenzylhydrazin*[1]), Smp. 152°. Wird das Na-Salz mit Äthylbromid im Rohr auf 130° erhitzt, so entsteht neben Diphenylfurodiazol vom Smp. 138° das *Dibenzoyläthylhydrazin*[2]) vom Smp. 133°. Analog wurde das *Dibenzoylpropylhydrazin*, flache, glänzende Nadeln vom Smp. 131°, dargestellt. Wird das Na-Salz einen Tag lang mit Propylbromid auf 160° erhitzt, so bildet sich der *Propylester des Benzoylpropylhydrazins*, $C_6H_5.C\Big\langle{}^{N.NH.C_3H_7}_{OC_3H_7}$, seideglänzende Nadeln vom Smp. 100°, in A. und Ä. ll., in W. fast unl. Das Bromhydrat bildet feine Nadeln vom Smp. 209°. Hydrazinhydrat lieferte bei längerem Kochen mit einer konz. Lsg. von n-propylschwefelsaurem Kalium *Propylhydrazin*, das in Form seines Chlorhydrats isoliert wurde. Es reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. und Fehlingsche Lsg. schon in der Kälte. Durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann wird es in das oben genannte Dibenzoylpropylhydrazin vom Smp. 131° übergeführt. *Kb.*

E. Mohr. Über Dibenzhydrazid und Azodibenzoyl[3]). — Vf. hat die Einw. von Oxydationsmitteln auf sekundäre Säurehydrazide vom Typus R.CO.NH.NH.CO.R und $R\Big\langle{}^{CO.NH}_{CO.NH}$ untersucht, und zwar zunächst in Gemeinschaft mit E. Klaiber und W. Schneider die Einw. von Oxydationsmitteln in kalter, wäss. alkalischer Lsg. auf *Dibenzhydrazid.* Dasselbe wurde durch Benzoylierung von Hydrazin- in kalter, wäss. alkalischer Lsg. dargestellt, zweimal aus A. kristallisiert und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Smp. 237 bis 239°. In Ggw. von überschüssigem Alkali wird es von $CaCl_2O$, $KBrO$, KJ_2, K_3FeCy_6, $KMnO_4$ ziemlich schnell und glatt zu N und Benzoësäure oxydiert. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird durch alkalische Dihydrazidlsg. unter Spiegelbildung bei Zimmertemperatur langsam, beim Kochen rascher reduziert, Fehlingsche Lsg. gibt mit alkalischer Dihydrazidlsg. bei Zimmertemperatur einen flockigen, schwarzbraunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Cu_2O-Abscheidung verändert und wahrscheinlich das Cuprisalz des Dibenzhydrazids ist. Oxydiert man indessen das Dibenzhydrazid in alkaliarmen Lsgg., d. h. in solchen Lsgg., die auf 1 Mol. Dihydrazid nur wenig mehr als 1 Mol. KHO enthalten, so entsteht neben N und Benzoësäure noch *Azodibenzoyl*[4]), $C_6H_5.CO.N:N.CO.C_6H_5$. Dasselbe schm. bei 118 bis 120° unter Gasentw.; bei schnellem Erhitzen über freier Flamme entflammt es ohne Knall; in A., Ä., Bzl. ll. mit hell blutroter Farbe; beim Kochen mit W. entwickelt sich N, das Destillat riecht schwach nach Benzaldehyd, und aus den festen Reaktionsprodd. wurden außer einer braungelben, in NaHO anscheinend unlöslichen Masse Benzoësäure, Dibenzhydrazid und Tribenzoylhydrazin isoliert. Zur Charakterisierung und Identifizierung des Azodibenzoyls eignet sich die schnell verlaufende Rk. mit alkoh. Alkali oder Na-Äthylat, wobei die rote Farbe der Lsg. unter N-Entw. momentan in Citronengelb umschlägt und nach dem Verdünnen mit W. der Benzoësäureestergeruch wahr-

[1]) J. pr. Chem. [2] 62, 97 (1900). — [2]) Ber. 34, 3268. — [3]) J. pr. Chem. [2] 70, 281—302. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat.

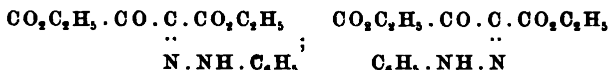
nehmbar ist: $2 C_6H_5CO.N:N.COC_6H_5 + 2 C_2H_5OH = N_2 + 2 C_6H_5 COOC_2H_5 + C_6H_5CO.NH.NH.COC_6H_5$. Ebenso schnell und in derselben Art wird Azobenzoyl in absolut-alkoh. Lsg. bei Zimmertemperatur durch HCl-Gas zersetzt. Wesentlich langsamer wirkt HCl-Gas auf die absolut-äth. und benzolische Lsg. des Azodibenzoyls ein. Wäss. HJ-Lsg. red. es momentan zu Dibenzhydrazid. Das oben erwähnte *Tribenzoylhydrazin* schm. bei 200 bis 202° und unterscheidet sich vom Dibenzhydrazid durch seine Kristallform, da es aus heiß gesättigter alkoh. Lsg. in Form büschelig zusammengewachsener, gerade abgeschnittener, glitzernder Prismen ausfällt. Es spaltet sehr leicht schon beim Zerreiben mit verd. NaHO eine Benzoylgruppe ab. — Ganz ähnlich dem Dibenzhydrazid wird das *Benzoylphenylhydrazin* in wäss. alkaliarmer Fl. durch Jod zu *Phenylazobenzoyl* oxydiert, ein dunkelrotes Öl, das indessen nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Zum Schluß erwähnt Vf. noch, daß 100 ccm Äther bei Zimmertemperatur 0,26 Benzoylphenylhydrazin auflösen und daß die Lsg. des Benzoylphenylhydrazins in reinem, alkohol- sowie wasserfreiem Äther farblos ist, die Lsg. in gewöhnlichem Äther dagegen eine blauviolette Fluorescenz zeigt. Dieselbe Erscheinung trat auf, als zu diesem Versuche reiner, mit 1 Vol.-Proz. Acetaldehyd versetzter Äther verwendet wurde. Die Untersuchung über das Verhalten des Phtalhydrazids gegen Oxydationsmittel in alkalischer Lsg., sowie die Einw. der Sulfomonopersäure auf Dihydrazide ist bereits begonnen. *Kb.*

E. Mohr. Kristallographische Eigenschaften des Dibenzhydrazids und Benzamids [1]). — Gelegentlich der vorstehenden Untersuchung wurde beobachtet, daß *Dibenzhydrazid* in zwei verschiedenen Formen kristallisiert. Aus heiß gesättigter alkoh. Lsg. scheidet es sich in Form eines Schwammes feinster weißer Nädelchen ab, während dasselbe aus einer möglichst alkaliarmen, wäss. Dibenzhydrazidnatriumlsg. nach einiger Zeit infolge der Einw. der CO_2 der Luft in Form glitzernder, farbloser, fest zusammengewachsener, monokliner Prismen ausfällt. Der Smp. beider Formen war der gleiche 237 bis 239°. Umwandlungsversuche in alkoh. Lsg. führten zu keinem Resultat, so daß die beiden Formen nicht als dimorphe angesehen werden können. *Benzamid* dagegen ist dimorph. Die beiden Kristallformen dieses Körpers und deren Umwandlungen sind bereits von Wöhler und Liebig [2]) beobachtet worden. Die unter gewöhnlichen Verhältnissen stabile Form ist monoklin, während die unbeständigen, caffeïnähnlichen Nadeln wahrscheinlich triklin sind. Vf. beschreibt seine Versuche zur Darst. und Isolierung des caffeïnähnlichen Benzamids, das etwa 1 bis 3° niedriger zu schm. scheint als die stabile Form desselben. *Kb.*

Julien Rabischong. Einwirkung der Diazochloride auf die Oxalessigester [3]). — Läßt man in mol. Mengen eine auf 0° abgekühlte Diazobenzolchloridlsg. unter Eiskühlung auf eine Lsg. von Oxalessigsäureäthylester und Natriumacetat in W. einwirken, so entsteht *Phenylhydrazonoxalessigsäureäthylester* [4]), der beim Verdampfen seiner alkoh. Lsg. in gelbroten Kristallen vom Smp. 72 bis 73° zurückbleibt, l. in

[1]) J. pr. Chem. [2] 70, 303—312. — [2]) Ann. Chem. 3, 270. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 76—83. — [4]) Ber. 25, 3450; JB. f. 1892, S. 1781.

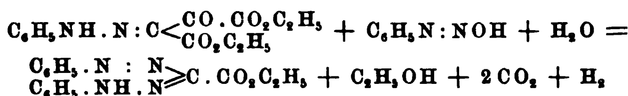
NaHO und Na_2CO_3-Lsg. Der Ester gibt die v. Pechmannsche Rk., nimmt aber bei der Einw. von K-Alkoholat kein Metall auf. Mit Na-Alkoholat dagegen ist eine gelbbraune, zerfließliche, in W. ll. Masse erhältlich. Aus der wäss. Lsg. dieser Substanz fällt bei unzureichender Neutralisation mit HCl nach einigen Tagen der isomere α-Ester als kristallinischer Niederschlag vom Smp. 126 bis 127° aus.



$$CO_2C_2H_5.CO.\underset{\underset{N.NH.C_6H_5}{\ddot{}}}{C}.CO_2C_2H_5\ ; \quad CO_2C_2H_5.CO.\underset{\underset{C_6H_5.NH.N}{\ddot{}}}{C}.CO_2C_2H_5$$

Von diesen beiden Estern wird entsprechend den isomeren Cyanessigesterhydrazonen[1]) der erstere als stabile β-Modifikation, der letztere als nicht stabile α-Modifikation bezeichnet. In gleicher Weise wurden dargestellt der *Phenylhydrazonoxalessigsäuremethylester*, gelbe Kristalle aus Xylol, Smp. 104 bis 105°, und der *o-Toluylhydrazonoxalessigsäureäthylester*, dessen stabile β-Modifikation sich aus A. in gelben Kristallen vom Smp. 86 bis 87° ausscheidet und sich in Alkali und Alkalicarbonaten löst. Aus der alkalischen Lsg. fällt bei ungenügender Neutralisation mit n-HCl der α-Ester aus, der aus A. kristallisiert werden kann, Smp. 155 bis 156°. Dieselben Rkk. wurden auch mit Diazo-p-toluol- und Diazo-m-toluolchlorid angestellt, führten aber zu keinen kristallisierbaren Körpern. *Kb.*

Julien Rabischong. Einwirkung der Diazochloride im Überschuß und in Gegenwart von Alkali auf Oxalessigsäureester[2]). — Läßt man 2 Moll. Diazobenzolchlorid in wäss. Lsg. bei 0° auf eine Lsg. von 1 Mol. Oxalessigsäureäthylester in NaHO langsam einwirken, so tritt Gasentw. ein, und es scheidet sich allmählich ein dunkelroter Niederschlag aus, der sich in Bzl. löst und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in Kristallen zurückbleibt, die zur Reinigung aus absolutem A. umkristallisiert wurden. Das Prod. ist der *Diphenylformazylameisensäureäthylester*, $\begin{matrix}C_6H_5.N:N\\C_6H_5.NH.N\end{matrix}\!\!>\!C.CO_2C_2H_5$, hervorgegangen aus der Einw. von Diazochlorid auf den primär entstandenen Phenylhydrazonoxalessigsäureäthylester.



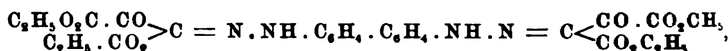
$$C_6H_5NH.N:C\!<\!\begin{matrix}CO.CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + C_6H_5N:NOH + H_2O =$$
$$\begin{matrix}C_6H_5.N\ :\ N\\C_6H_5.NH.N\end{matrix}\!\!>\!C.CO_2C_2H_5 + C_2H_5OH + 2\,CO_2 + H_2$$

Das Formazylderivat bildet dunkelrote Kristalle vom Smp. 116 bis 117°, l. in Alkali; mit HCl gibt es eine blaue Lsg., die nach Violett umschlägt und auf Zusatz von W. rot wird; die alkalischen Lsgg. sind gelb und werden auf Zusatz von Mineralsäuren violett. Auf gleiche Weise wurde aus Diazo-o-toluolchlorid der *o-Ditolylformazylameisensäureäthylester* dargestellt. Derselbe schmilzt bei 99 bis 100° und löst sich in NaHO mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäure in Violett, auf Zusatz von Essigsäure in Rot umschlägt. *Kb.*

---

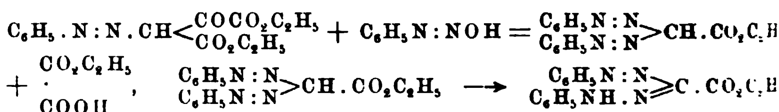
[1]) Compt. rend. 106, 1171; JB. f. 1888, S. 1950; J. pr. Chem. [2] 47, 591; JB. f. 1893, S. 1935; J. pr. Chem. [2] 49, 321; JB. f. 1894, S. 2213. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 83—86.

Julien Rabischong. Einwirkung der Tetrazochloride auf die Oxalessigester[1]). — Läßt man die diazotierte, mit Natriumacetat versetzte Lsg. von 1 Mol. Benzidin bei 0° allmählich auf die alkoh. Lsg. von 2 Moll. Oxalessigsäureäthylester einwirken[2]), so fällt alsbald eine amorphe, dunkelrote Masse aus, die sich nach dem Waschen und Trocknen in Xylol leicht löst. Aus den heiß gesättigten Xylollsgg. scheiden sich beim Erkalten kleine, carminrote Kristalle vom Smp. 130 bis 131° aus. Der Körper ist nach der Analyse der *Diphenyldihydrazonoxalessigsäureäthylester*,

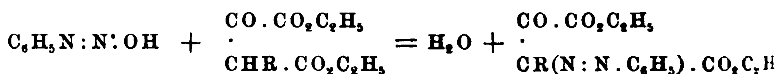


l. in NaHO und Alkalicarbonaten. Aus den Lsgg. in Alkali werden die Dihydrazone nicht durch schwache Säuren gefällt. Mit Bichromat und H_2SO_4 entsteht eine rasch in Rot umschlagende Blaufärbung. Bei der Einw. von K-Alkoholat auf die Lsg. des Esters in Xylol wird kein Metall aufgenommen. In ähnlicher Weise wurden noch dargestellt: *Diphenyldihydrazonoxalessigsäuremethylester*, kleinkristallinisches Pulver aus Anilin oder Nitrobenzol, das sich vor dem Schmelzen zersetzt; *Ditolyldihydrazonoxalessigsäureäthylester*, rote Kristalle aus Xylol, Smp. 194 bis 195°; *Dianisyldihydrazonoxalessigsäureäthylester*, gelbrote Kristalle aus Anilin, Smp. 224 bis 225°, fast unl. in Xylol. *Kb.*

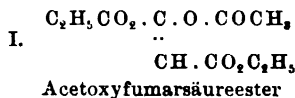
Julien Rabischong. Einwirkung der Diazochloride auf die substituierten Oxyfumarsäureester[3]). — Die Einw. der Diazochloride auf Oxalessigester führte zu Prodd., die seither als Hydrazone angesehen wurden, weil sie mit Diazochloriden Formazylderivate lieferten. Letztere können indessen auch aus den ersteren Prodd. entstehen, wenn dieselben als Azoderivate formuliert werden:



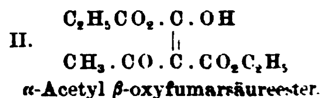
Vf. suchte nun die Konstitution dieser Körper dadurch aufzuklären, daß er Diazochloride auf die Derivate des Oxalessigesters einwirken ließ. Wenn die vorausgehend beschriebenen Verbb. als gemischte Azoverbb. anzusehen sind, müßte folgende Rk. eintreten:



Für diese Versuche diente das Acetylderivat des Oxalessigesters, das Nef[4]) in zwei Isomeren erhielt:



Acetoxyfumarsäureester

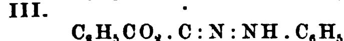


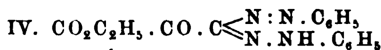
α-Acetyl β-oxyfumarsäureester.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 87—91. — [2]) Vgl. auch Compt. rend. 127, 11[?]. JB. f. 1898, S. 2538; Compt. rend. 128, 318, 829; JB. f. 1899, S. 2446, 24[?]. Compt. rend. 132, 41, 983, 1336. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 91—96. — [4]) Ann. Chem. 276, 217; JB. f. 1893, S. 733.

Da solche Ester sehr leicht von der Enolform in die Ketoform überzugehen pflegen, war bei der Einw. von Diazochlorid zunächst die Umlagerung und weiterhin die Entstehung eines Azoderivates zu erwarten. Läßt man nun auf eine Lsg. von α-Acetyl-β-oxyfumarsäureäthylester und Natriumacetat in W. die frisch bereitete Diazobenzolchloridlsg. unter Eiskühlung einwirken, so fällt nach einigen Stunden ein Prod. aus, das sich in 4 bis 5 Tln. A. löst und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in gelben Kristallen vom Smp. 72 bis 73° zurückbleibt. Diese Verb. ist das in dem vorausgehenden Referat erwähnte Phenylhydrazon des Oxalessigesters. Die Hydrazonstruktur wird bestätigt durch die Fähigkeit dieses Körpers, noch 1 Mol. Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lsg. aufzunehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur veranlaßt das Phenylhydrazin unter den angegebenen Bedingungen allerdings nur eine Umlagerung des Esters in die bei 126 bis 127° schm. α-Modifikation. Aber wenn man die Mischung einige Minuten zum Sieden erhitzt, so scheiden sich nach dem teilweisen Verdampfen des A. die bei 154 bis 155° schm. Kristalle des *Diphenylhydrazonoxalessigsäureäthylesters* (III) ab. Die beschriebenen Verbb. vermögen ebenso wie der Oxalessigester $AgNO_3$ in alkalischer Lsg. zu reduzieren. Acetoxyfumarsäureester gibt mit Diazobenzolchlorid ein Prod., das sich nur zum Teil in A. löst. Die alkoh. Lsg. hinterläßt nach dem Verdampfen Kristalle vom Smp. 144 bis 145°, die nach ihrem N-Gehalt aus *Diphenylformazyloxaläthylester* (IV) bestehen.

III. 
$C_2H_5CO_2 . C:N.NH.C_6H_5$

$C_2H_5CO_2 . C:N:NH.C_6H_5$

IV. 
$CO_2C_2H_5 . CO . C \lt {N:N.C_6H_5 \atop N.NH.C_6H_5}$

Der in A. unl. Körper löste sich in Bzl. und blieb nach dem Verdampfen des Bzls. in Kristallen vom Smp. 129 bis 130° zurück. *Kb.*

Carl Bülow und August Ganghofer. Beitrag zur Kenntnis des Mesoxalsäureesterphenylhydrazons und seiner Derivate [1]). — Die Vff. haben verschiedene Diazoniumverbb. mit Malonsäureester gekuppelt und hierbei in allen Fällen Hydrazone erhalten. Aus dem vorliegenden Material ziehen sie weiterhin folgenden Schluß: „Legt man eine aromatische Diazoniumverb. mit einem aliphatischen Komponenten zusammen, welcher eine saure Methylengruppe enthält, so entstehen Azoverbb., falls die Möglichkeit vorhanden ist, daß eines der beiden H-Atome der Ac-CH.Ac-Gruppe an das O-Atom einer benachbarten Ketogruppe treten kann. Das so gebildete enolische Hydroxyl spielt die Rolle einer o-ständigen, auxochromen Gruppe. In allen übrigen Fällen bilden sich wahre Hydrazone.“ Veränderungen im aliphatischen Teil der aus Malonsäure gebildeten Hydrazone, wie z. B. der Ersatz der OCH_3-Gruppe durch H, NH_2 oder $NH.CH_3$, ebenso das Vorhandensein einer o-ständigen CH_3- und COOH-Gruppe im aromatischen Kern sind ohne Einfluß auf das Eintreten der Bülowschen Rk. Dagegen wird diese Rk. verhindert, wenn das eine oder die beiden m-ständigen H-Atome des Phenyls durch CH_3, NO_2 oder COOH ersetzt sind oder wenn zur Kuppelung p-substituierte Diazoniumverbb. angewandt werden. *Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon*, $C_6H_5.NH.N:C(COOC_2H_5)_2$, aus Malonester und

[1]) Ber. 37, 4169—4179.

Phenyldiazoniumchloridlsg. erhältlich, kristallisiert aus verd. A. in gelben Nädelchen vom Smp. 62°. Durch Behandlung mit NaHO lassen sich daraus sowohl der saure Ester als auch die freie Säure gewinnen. Durch Erwärmen des Esters mit NH_3 bzw. mit einer alkoh. Lsg. von Methylamin entsteht *Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon*, $C_6H_5NH.N:C(CONH_2)_2$, hellgelbe Nädelchen vom Smp. 231 bis 232°, bzw. *Mesoxalsäurebismethylamidphenylhydrazon*, $C_6H_5NH.N:C(CO.NH.CH_3)_2$, gelbe Nädelchen vom Smp. 117 bis 118°. — Die aus o-Amidobenzoësäure gewonnene Diazoniumlsg. vereinigt sich mit Malonsäureester zu *Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon-o-carbonsäure*, $COOH.C_6H_4.NH.N:C(COOCH_3)_2$, gelbe Nädelchen vom Smp. 186 bis 187°, aus dem wie oben die *Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon-o-carbonsäure*, $COOH.C_6H_4.NH.N:C(CO.NH_2)_2$, gelbe Nädelchen vom Smp. 275°, und die *Mesoxalsäurebismethylamidphenylhydrazon-o-carbonsäure*, $COOH.C_6H_4.NH.N:C(CO.NHCH_3)_2$, gelbe Nadeln vom Smp. 247°, erhalten wurden. Weiterhin sind auf analoge Weise dargestellt worden: *Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon-m-carbonsäure*, Smp. 157 bis 158°; *Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon-m-carbonsäure*, Smp. 285°; *Mesoxalsäurebismethylamidphenylhydrazon-m-carbonsäure*, Smp. 247 bis 248°; *Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon-p-carbonsäure*, Smp. 238°; *Mesoxalsäurephenylhydrazon-p-carbonsäure*, Smp. 275°; *Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon-p-carbonsäure*, Smp. über 285°; *Mesoxalsäurebismethylamidphenylhydrazon-p-carbonsäure*, Smp. über 285°; *Mesoxalsäuredimethylester-o-nitrophenylhydrazon*, Smp. 143 bis 144°; *Mesoxalsäurebismethylamid-o-nitrophenylhydrazon*, Smp. 186 bis 187°; *Mesoxalsäuredimethylester-m-nitrophenylhydrazon*, Smp. 115 bis 116°, dessen *Diamid*, Smp. 235°, und *Dimethyldiamid*, Smp. 202 bis 203°; *Mesoxalsäuredimethylester-p-nitrophenylhydrazon*, Smp. 162 bis 163°, dessen *Diamid*, Smp. über 285°, und *Dimethyldiamid*, Smp. 243°; *Mesoxalsäuredimethylester-o-methylphenylhydrazon*, Smp. 75 bis 76°; *Mesoxalsäuredimethylester-m-methylphenylhydrazon*, Smp. 63°; *Mesoxalsäuredimethylester-p-methylphenylhydrazon*, Smp. 89 bis 90°, dessen *Diamid*, Smp. 173 bis 174°, und *Bismethylamid*, Smp. 91°; *Mesoxalsäuredimethylester-o-methoxyphenylhydrazon*, Smp. 112 bis 113°, dessen *Diamid*, Smp. 143°; *Mesoxalsäuredimethylester-p-methoxyphenylhydrazon*, Smp. 91°; *Mesoxalsäuredimethylester-as-m-dimethylphenylhydrazon*, Smp. 93°. *Kb.*

G. Minunni. Bemerkungen zu einer Arbeit von E. Bamberger und W. Pemsel[1]). — Vf.[2]) hat durch Oxydation des *m-Nitrobenzalphenylhydrazons* mit Amylnitrit in äth. Lsg. zwei Isomere von der Formel $C_{26}H_{20}O_4N_6$, Di-m-Nitrobenzaldiphenylhydrotetrazon und Dehydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon, erhalten. Ein dritter Körper mit höherem Smp., das Isodehydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon, wurde später aufgefunden. Bamberger und Pemsel[3]) haben nun in ihrer Arbeit „Über das nitrosierte m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon" das Verhalten des m-Nitrobenzalphenylhydrazons gegen Amylnitrit studiert und ebenfalls als Hauptprod. zwei Isomere von der Formel $C_{26}H_{20}N_6O_4$ und vier weitere Verbb. als sekundäre Reaktionsprodd. erhalten. Diese

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 276—280. — [2]) Daselbst **27**, II, 217; JB. f. 1897, S. 2728. — [3]) Ber. **36**, 92; JB. f. 1903, S. 1847.

Nebenprodd. ließ Vf. seinerzeit unberücksichtigt, weil sie dem Zweck der Arbeit nicht dienen konnten. Entgegen der Ansicht Bambergers sieht Vf. jedoch in dessen Resultaten eine Bestätigung seiner Beobachtungen, denn der von Bamberger beschriebene Körper I ist zweifellos identisch mit dem Di-m-nitrobenzaldiphenylhydrotetrazon und der Körper III mit dem Dehydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon. Nur die Smpp. des Körpers I von Bamberger und des demselben identischen vom Vf. zeigen eine größere Differenz jedenfalls infolge der größeren Reinheit des Körpers I. In den übrigen Eigenschaften des Körpers I und III einerseits besteht mit denen der entsprechenden Verbb. des Vfs. andererseits Übereinstimmung, was aus einer Tabelle ersichtlich ist. Schließlich scheint der Körper V Bambergers identisch mit dem Isodehydro-m-nitrobenzalphenylhydrazon zu sein. Vf. hat mit Vassallo seine Versuche über die Oxydation des m-Nitrobenzalphenylhydrazons durch Amylnitrit wiederholt und seine früheren Angaben bestätigt gefunden. *Kb.*

W. Borsche und C. Merkwitz. Eine neue Reaktion der Semicarbazone. II.[1]). — Acetophenoncarbaminsäurehydrazon geht beim Erhitzen mit primären, aromatischen Aminen unter Abspaltung von NH_3 in Acetophenonkondensationsprodd. von Arylcarbaminsäurehydraziden über[2]). Diese Rk. wurde nun auch an anderen Ketonsemicarbazonen geprüft, wobei sich ergab, daß die Semicarbazone des Acetons, Acetophenons, Benzophenons, des β-Methylhexanons, l-Menthons, d-Camphers, Pulegons und d-Carvons gegen sd. Anilin ein normales Verhalten zeigen, während die Rkk. der Semicarbazone des Benzalacetons, o-Oxybenzalacetons und des Methyl-o-oxybenzalacetons mit Anilin komplizierter verlaufen. *Benzophenonsemicarbazon*, $NH_2.CO.NH.N:C(C_6H_5)_2$, weiße Nadeln aus A., Smp. 164 bis 165°. *Benzophenonphenylcarbaminsäurehydrazon*, farblose Nadeln aus A., Smp. 163°. *β-Methyl-R-hexanonphenylcarbaminsäurehydrazon*, farblose Nadeln vom Smp. 169 bis 170°. *l-Menthonphenylcarbaminsäurehydrazon*, farblose Nadeln vom Smp. 180 bis 181°. *d-Campherphenylcarbaminsäurehydrazon*, wasserhelle Kristalle aus Methylalkohol vom Smp. 153 bis 154°. *Pulegonphenylcarbaminsäurehydrazon*, weiße Nädelchen vom Smp. 132 bis 133°. *d-Carvonphenylcarbaminsäurehydrazon*, farblose Nadeln vom Smp. 176 bis 177°. *Benzalacetonsemicarbazon*, gelblichweiße Blättchen vom Smp. 187°, geht bei kurzem Erhitzen mit Anilin in *Benzalacetonphenylsemicarbazon* über, winzige, am Licht gelb werdende Nädelchen, Smp. 195°. Bei längerem Erhitzen mit Anilin wurde dagegen die Bildung von Diphenylharnstoff und Benzalazin konstatiert. *o-Oxybenzalacetonsemicarbazon*, gelbliche Nadeln vom Smp. 206 bis 207°. *o-Oxybenzalacetonphenylsemicarbazon*, farblose Nadeln vom Smp. 183 bis 184°, die *Benzoylverb.*, Smp. 204 bis 205°. *5-Methyl-2-oxybenzalaceton* wurde durch Kondensation von 5-Methyl-2-oxybenzaldehyd mit Aceton in Ggw. von 10%iger NaHO erhalten, gelbe Kristalle vom Smp. 128 bis 129°. Das *Semicarbazon* vom Smp. 203° liefert beim Kochen mit Anilin neben alkaliunlöslichem Carbanilid das *5-Methyl-2-oxybenzalacetonphenylsemicarbazon*, weiße Blätter vom Smp. 177°, und das *5-Methyl-2-oxybenzalazin*, gelbe Nädelchen vom Smp. 122°. Die *Diacetylverb. des Azins* schm. bei 163°. *Kb.*

---

[1]) Ber. **37**, 3177—3187. — [2]) Ber. **34**, 4297.

Phosphor- und Siliciumverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

P. Pfeiffer. Zur Darstellung der Phenylverbindungen der Elemente der Phosphorgruppe. (In Gemeinschaft mit Ida Heller und H. Pietsch[1]). — Vf. erhielt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf die Halogenide PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$ und $BiCl_3$ die zuerst von Michaelis beschriebenen Triphenylverbb. $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$ und $Bi(C_6H_5)_3$. *Triphenylphosphor*, aus Brombenzol, Mg und PCl_3 in äth. Lsg., durchsichtige, farblose Prismen oder Tafeln, Smp. 78,5°. *Triphenylarsen*, aus Brombenzol, Mg und $AsCl_3$ in äth. Lsg., schöne, große, rhombische Tafeln, Smp. 57°. *Triphenylantimon*, aus Brombenzol, Mg und $SbCl_3$ in äth. Lsg., kompakte, durchsichtige, farblose Kristalle, Smp. 46 bis 48°, geht beim Einleiten von Cl in das *Triphenylantimondichlorid*, $(C_6H_5)_3SbCl_2$, über, lange, farblose, glänzende Nadeln, Smp. 141,5°. *Tri-p-tolylantimon*, aus p-Bromtoluol, Mg und $SbCl_3$ in äth. Lsg., schöne, farblose Kriställchen, Smp. 126°, geht beim Behandeln mit Br in äth. Lsg. in das *Tri-p-tolylantimondibromid*, $(C_6H_4-CH_3)_3SbBr_2$, über, durchsichtige, farblose Kristalle, Smp. 233 bis 234°. *Triphenylwismut*, aus Brombenzol, Mg und $BiCl_3$ in äth. Lsg., lange, farblose Nadeln aus Ä.-A., Smp. 77 bis 78°. *Wt.*

R. Sauvage. Einwirkung der Phosphorchloride auf die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen Reihe[2]). — Vf. untersuchte die Einw. von $POCl_3$ auf Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumchlorid und α-Naphtylmagnesiumbromid und fand, daß bei der Einw. von $POCl_3$ auf die Organomagnesiumverbb. der aromatischen Reihe Körper von der allgemeinen Formel $R\equiv P=O$ und $R=P(=O, -Cl)$ entstehen, von denen die letzteren durch die Einw. von W. in die Verbb. $R=P(=O, -OH)$ umgewandelt werden. Er erhielt so bei der Einw. von $POCl_3$ auf Phenylmagnesiumbromid *Triphenylphosphinoxyd*, schöne, weiße Nadeln, Smp. 156°, bei der Einw. von $POCl_3$ auf Benzylmagnesiumchlorid *Tribenzylphosphinoxyd*, Nadeln, Smp. 217°, und *dibenzylphosphinige Säure*, weiße Blättchen, Smp. 190 bis 191°, und bei der Einw. von $POCl_3$ auf α-Naphtylmagnesiumbromid *Trinaphtylphosphinoxyd*, weißes Pulver, und *dinaphtylphosphinige Säure*, Blättchen, Smp. gegen 220°. Bei der Einw. von PCl_3 auf Phenylmagnesiumbromid entstand *Triphenylphosphin*, große Kristalle, Smp. 79°. *Wt.*

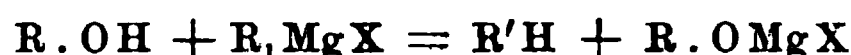
W. Dilthey und F. Eduardoff. Über die Darstellung von Phenylsiliciumverbindungen[3]). — Nach dem Befund der Vff. lassen sich 3 Cl-Atome in dem Siliciumchlorid mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid nacheinander durch den Phenylrest ersetzen. Tetraphenylsilicium auf diese Weise zu erhalten, gelang nicht. Läßt man Phenylmagnesiumbromid in äth. Lsg. längere Zeit in der Wärme auf $SiCl_4$ einwirken und zers. das Prod. dann mit angesäuertem W., so erhält man *Triphenylsilicol*, während *Diphenylsilicol* als Hauptprod. entsteht, wenn man die Reagenzien nur kurze Zeit aufeinander einwirken läßt. *Tri-*

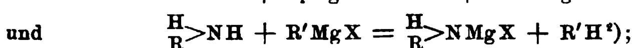
---

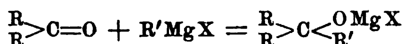
[1]) Ber. 37, 4620—4623. — [2]) Compt. rend. 139, 674—676. — [3]) Ber. 37, 1139—1142; vgl. JB. f. 1903, S. 1856.

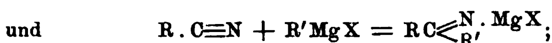
phenylsilicol, $(C_6H_5)_3SiOH$, farnkrautartig verwachsene Prismen aus Ligroin, Smp. 155°. *Diphenylsilicol*, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, schöne, seideglänzende Nadeln, ll. in Ä. und Chlf., schwer l. in Bzl. und Chlf., Smp. 138 bis 139°, geht beim Schmelzen unter Verlust von 1 Mol. W. in das *Diphenylsilicon*, $(C_6H_5)_2SiO$, gelatinös erstarrende, keinen scharfen Smp. zeigende Masse, über. *Wt.*

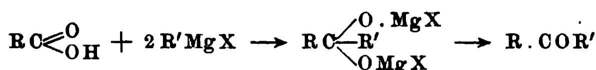
Wl. Tscheliutsew. Über die Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. (I. Mitteilung[1]). — Vf. weist darauf hin, daß die Mg-organischen Verbb. mit NH_3 und H_2O, sowie mit den organischen O- und N-Verbb. ganz analog reagieren. Z. B.

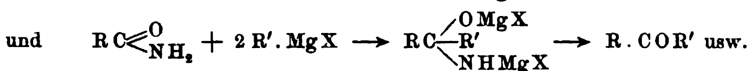












Vf. kam daher auf den Gedanken, bei der Ausführung der Grignardschen Rk. den Äther durch trisubstituiertes NH_3 zu ersetzen, z. B. durch Dimethylanilin. Als er 1 Mol. Jodäthyl, 1 At. Mg und 2 Moll. Dimethylanilin zusammenbrachte, erfolgte zuerst keine Rk. Sie begann aber sofort bei Zusatz von einem Jodkriställchen, wobei sich das Rk.-Gemisch sehr erwärmte. Vollständig löste sich das Mg aber erst auf, als noch ungefähr 1 Mol. Jodäthyl hinzugesetzt wurde. Es entstand schließlich eine ziemlich dickflüssige, homogene Masse. Wahrscheinlich gibt die Mg-organische Verb. mit dem substituierten Amin eine komplexe Verb. Es wurde nun die Rk. der auf diese Weise erhaltenen Mg-Verb. mit Aldehyden und Ketonen studiert. Zu 2 Moll. Äthyljodid, 2 Moll. tertiärem Amin und 1 At. Mg wurde tropfenweise 1 Mol. Benzaldehyd hinzugesetzt. Die Rk. erfolgt unter starker Erwärmung, so daß der Kolben durch kaltes W. gekühlt werden mußte. Beim Zusatz von $^4/_5$ der berechneten Menge wurde das Rk.-Prod. so dickflüssig, daß es überhaupt nicht mehr umgeschüttelt werden konnte. Auf Zusatz von Ä. wurde es dünnflüssiger. Darauf wurde es mit W. zers. Es entstand, wie zu erwarten war, *Äthylphenylcarbinol* in einer Ausbeute von 62 Proz. Aus Acetophenon, 1 Mol. C_2H_5J, 1 At. Mg, 3 Moll. Dimethylanilin (es ist besser, einen Überschuß des Amins anzuwenden, weil das Rk.-Prod. dann beweglicher wird) entstand das erwartete *Methyläthylphenylcarbinol* in einer Ausbeute von 50 bis 60 Proz. Mithin ist bewiesen, daß disubstituierte Amine die Funktionen der tertiären Amine besitzen können. *Lw.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1268—1274. — [2]) Meunier, Compt. rend. **136**, 758; JB. f. 1903, S. 1102, 1187.

F. Bodroux. Organomagnesiumderivate der im Kern disubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Einwirkung von Kohlensäure auf dieselben [1]). — Bei der Einw. von Mg auf 1, 4-Dibrombenzol in äth. Lsg. erhielt Vf. *p-Bromphenylmagnesiumbromid* und Spuren von p-Dibromdiphenyl und in gleicher Weise aus dem p-Bromchlorbenzol *p-Chlorphenylmagnesiumbromid* und Spuren von p-Dichlordiphenyl. Während p-Dichlorbenzol unter gleichen Bedingungen nicht reagiert, verhalten sich 1, 4-Dibromnaphtalin und 1, 4-Chlorbromnaphtalin wie die korrespondierenden Benzolverbb. CO_2 wirkt auf das p-Brom- und p-Chlorphenylmagnesiumbromid in Ggw. von Ä. ein unter Bildung einer monosubstituierten Benzoësäure und eines s-Dihalogenderivats des Benzophenons. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht überwiegend die erstere Verb., dagegen erhält man überwiegend die zweite, wenn man die Rk. in der Wärme sich vollziehen läßt. *p-Brombenzoësäure*, weiße Blättchen, Smp. 250°. *Di-p-bromphenylketon*, kleine farblose Blättchen, Smp. 172°. *p-Chlorbenzoësäure*, Blättchen, Smp. 236°. *Di-p-chlorphenylketon*, weiße Blättchen, Smp. 145°. *Wt.*

F. Bodroux. Organomagnesiumderivate der monobromsubstituierten Phenoläther. Einwirkung von Kohlensäure auf dieselben [2]). — Vf. erhielt bei der Einw. von CO_2 auf p-Methoxy- und p-Äthoxyphenylmagnesiumbromid *Anissäure* und *p-Äthoxybenzoësäure* und ebenso bei der Einw. von CO_2 auf Methoxy-, Äthoxy- und Propoxynaphtylmagnesiumbromid Methoxy-2-, Äthoxy-2- und Propoxy-2-naphtoësäure-1. *Anissäure*, $(CH_3O)C_6H_4{-}COOH$, weiße Nadeln, Smp. 183°. *p-Äthoxybenzoësäure*, $(C_2H_5O)C_6H_4{-}COOH$, perlmutterglänzende Blättchen, Smp. 174°. *Methoxy-2-naphtoësäure-1*, $(CH_3O)C_{10}H_6{-}COOH$, kurze Prismen, Smp. 176°. *Äthoxy-2-naphtoësäure-1*, durchsichtige Blättchen, Smp. 142°. *Propoxy-2-naphtoësäure-1*, lange, weiße, sternförmig gruppierte Nadeln aus Methylalkohol, zers. sich gegen 145°. *Wt.*

F. Bodroux. Oxydation der gemischten Organomagnesiumverbindungen. Synthese von Phenolen [3]). — Die Organomagnesiumverbb. verwandeln sich in Berührung mit O in die Verbb. $Mg(-OR, -X)$, welche durch Mineralsäuren nach der Gleichung: $Mg(-OR, -X) + HCl = Mg(-Cl, -X) + R{-}OH$, unter Bildung eines A. oder eines Phenols zers. werden. Vf. erhielt auf solche Weise *Phenol* aus Monobrombenzol, *o-Kresol* aus o-Bromtoluol, *p-Kresol* aus p-Bromtoluol, *α-Naphtol* aus α-Bromnaphtalin, *Brom-4-naphtol-1* aus 1, 4-Dibromnaphtalin, *Chlor-4-naphtol-1* aus 1, 4-Chlorbromnaphtalin, *p-Methoxyphenol* aus p-Bromanisol und *p-Äthoxyphenol* aus p-Bromphenetol. *Brom-4-naphtol-1*, lange, weiße Nadeln aus verd. A., Smp. 121° unter Zers. *Chlor-4-naphtol-1*, lange Nadeln aus verd. A., Smp. 116 bis 117° unter Zers. Beide Phenole geben in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine violettrote, mit Na-Hypochlorit eine rötlichviolette und in Chlf.-Lsg. mit KOH in der Wärme eine blaue Färbung. *Wt.*

F. Taboury. Einwirkung von Schwefel und Selen auf die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen, im Kern mono- und di-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 24—30. — [2]) Daselbst, S. 30—33. — [3]) Daselbst, S. 33—36.

halogensubstituierten Kohlenwasserstoffe[1]). — Vf. fand, daß bei der Einw. von S und Se auf die Organomagnesiumverbb. der aromatischen, im Kern mono- und dihalogensubstituierten Kohlenwasserstoffe Thio- und Selenophenole und daneben noch Disulfide und Diselenide in größerer oder geringerer Menge entstehen. Bei der Einw. von Säurechloriden auf dieselben wurden Thiobenzoate erhalten. Dargestellt wurden auf diese Weise: *Thiophenol*, flüssig; *Phenyldisulfid*, Smp. 59 bis 60°; *Thionaphtol*, flüssig; *Naphtyldisulfid*, Smp. 85°; *Bromthiophenol*, Smp. 70 bis 71°; *Bromphenyldisulfid*, Smp. 93°; *Chlorthiophenol*, Smp. 54°; *Chlorphenyldisulfid*, Smp. 70 bis 71°; *Bromthionaphtol*, Smp. 55 bis 56°; *Bromnaphtyldisulfid*, Smp. 131 bis 132°; *Chlorthionaphtol*, Smp. 43 bis 44°; *Chlornaphtyldisulfid*, Smp. 121 bis 122°; *Selenophenol*, flüssig; *Phenyldiselenid*, Smp. 62°; *Selenonaphtol*, flüssig; *Naphtyldisulfid*, Smp. 87 bis 88°; *Phenylthiobenzoat*, Smp. 56°; *Naphtylthiobenzoat*, Smp. 117 bis 118°; *Bromnaphtylthiobenzoat*, Smp. 120 bis 121°; *Chlornaphtylthiobenzoat*, Smp. 111 bis 112°; *Bromphenylthiobenzoat*, Smp. 83 bis 84°; *Chlorphenylthiobenzoat*, Smp. 75 bis 76°. *Wt.*

W. Dilthey und E. Last. Über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren[2]). — Vff. ließen aromatische Mg-Verbb. auf Oxalester, Malonester und Bernsteinsäureester einwirken, in der Erwartung, so eventuell zu Ketonen zu gelangen. Als Endprodd. der Arylierung wurden aus dem Oxalester *β-Benzpinakolin*, aus dem Malonester ein *Diphenylphenacylcarbinol* und aus dem Bernsteinsäureester ein *ditertiäres Glycol* erhalten. *β-Benzpinakolin*, aus Brombenzol, Mg und Oxalester in äth. Lsg., Nadeln aus Eisessig, Smp. 181 bis 182°. *Diphenylphenacylcarbinol*, $C_6H_5COCH_2C(C_6H_5)OH$, aus Malonsäureester mit Phenylmagnesiumbromid in äth. Lsg., farblose, undurchsichtige Kristallwarzen aus Ligroin, ll. in Bzl. und Chlf., ziemlich ll. in A., schwer l. in Ligroin, Smp. 126 bis 127°. *Ditertiäres Glycol*, $(C_6H_5)_2C(OH)CH_2CH_2C(OH)(C_6H_5)_2$, aus Bernsteinsäureester mit Phenylmagnesiumbromid, Nadeln aus Eisessig oder A., Smp. 202°. *Wt.*

W. Dilthey und E. Last. Berichtigungsnotiz[3]). — Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Oxalester bildet sich nicht *β*-Benzpinakolin, wie Vff. früher[4]) angegeben, sondern reines *Benzpinakon*, Smp. 186°. *Wt.*

E. P. Kohler. Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. I. Reaktionen ungesättigter Aldehyde und ungesättigter Ketone[5]). — Vf. wies nach, daß die früher von ihm[6]) aus Benzalacetophenon und Phenylmagnesiumbromid gewonnene und als Diphenylstyrylcarbinol angesprochene Verb. in Wirklichkeit *ββ-Diphenylpropiophenon* ist. Seine Bildung aus Benzalacetophenon stellt eine neue Rk. organischer Mg-Verbb. dar. Bei der Untersuchung der Frage, inwieweit *αβ*-ungesättigte Verbb. sich in analogem Sinne mit organischen Mg-Verbb. verbinden, zeigte es sich, daß der Verlauf der Rk. wahrscheinlich von der Natur der Mg-Verb. völlig

[1]) Compt. rend. **138**, 982—983; Bull. soc. chim. [3] **31**, 646—652. — [2]) Ber. **37**, 2639—2641. — [3]) Daselbst, S. 3775. — [4]) Daselbst, S. 2639; siehe die vorige Abhandlung. — [5]) Amer. Chem. J. **31**, 642—661. — [6]) Daselbst **29**, 352; JB. f. 1903, S. 1305.

unabhängig ist und nur durch die Art der ungesättigten Verb. bestimmt zu werden scheint. *Diphenylpropiophenon*, $(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_5$, aus Benzalacetophenon und Phenylmagnesiumbromid, entsteht auch leicht durch direkte Kondensation von Benzalacetophenon mit Benzol. *Phenylhydrazon*, $C_{27}H_{24}N_2$, hellgelbe Nadeln, Smp. 137°. *Oxim*, $C_{21}H_{19}NO$, große, glänzende Nadeln, Smp. 131°. *Diphenylpropionanilid*, $C_{21}H_{19}NO$, aus dem Oxim durch Beckmannsche Umlagerung, Nadeln, ll. in A. und Ä., schwer l. in Ligroin, Smp. 167°. *Diphenyläthyldiphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2CHCH_2COH(C_6H_5)_2$, durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Diphenylpropiophenon bzw. Diphenylpropionsäure-Methylester, Nadeln, ll. in A. und Ä., schwer l. in Ligroin, Smp. 95 bis 96°. *Bromdiphenylpropiophenon*, $(C_6H_5)_2CHCHBrCOC_6H_5$, durch Einw. von Br auf die bei der Rk. zwischen Benzalacetophenon und Phenylmagnesiumbromid entstehende Mg-Verb., farblose Nadeln, Smp. 173°. *Benzoyltriphenylpropenol*, $(C_6H_5)_2CHCH{=}C(C_6H_5)OCOC_6H_5$, aus der bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalacetophenon entstehenden Mg-Verb. mit Benzoylchlorid, lange, durchsichtige Nadeln, mäßig l. in sd. Chlf. und Bzl., schwer l. in A. und Ä., Smp. 220°. *Benzalbutyrophenon*, $(C_6H_5-, CH_3-)CHCH_2COC_6H_5$, aus Benzalacetophenon mit Methylmagnesiumjodid, große, farblose Tafeln, ll. in A. und Ä., mäßig l. in Ligroin, Smp. 74°. *Oxim*, $C_{16}H_{17}NO$, Nadeln, sll. in A. und Ä., Smp. 93°. *Benzalpropiophenon*, $C_{16}H_{14}O$, durch Dest. des durch Einw. von HCl auf Benzaldehyd und Propiophenon entstehenden Benzylchlorpropiophenons unter vermindertem Druck, $Sdp._{28}$ 190 bis 192°. *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}N_2$, citronengelbe Nadeln, Smp. 131°. *Diphenylisobutyrophenon*, $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)COC_6H_5$, aus Benzalpropiophenon und Phenylmagnesiumbromid, Nadeln aus A., große, durchsichtige Tafeln aus Ligroin, ll. in A. und Ä., mäßig l. in Ligroin, Smp. 105°. *Oxim*, $C_{22}H_{21}NO$, Nadeln, ll. in A. und Ä., Smp. 145°. *Dypnon*, durch Dest. des durch Sättigung einer Lsg. von Acetophenon in Eisessig mit HCl entstehenden Prod. unter vermindertem Druck. *ββ-Diphenylbutyrophenon*, $(C_6H_5-, C_6H_5-, CH_3-)C-CH_2COC_6H_5$, aus Dypnon mit Phenylmagnesiumbromid, dicke Prismen oder Tafeln, ll. in A. und Ä., mäßig l. in Ligroin, Smp. 103°. Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzalaceton entstand ein eine ölige Fl. darstellender *tertiärer Alkohol* von der Formel $C_6H_5CH{=}CHC(-C_6H_5, -OH, -CH_3)$. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Zimtaldehyd wurde nur der *sekundäre Alkohol*, $C_6H_5CH{=}CHCHOHC_6H_5$, erhalten, welcher bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Bzl.-Lsg. Benzalacetophenon lieferte. Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Bromzimtaldehyd verlief ganz in derselben Weise. In dem Rk.-Prod. fand sich keine Spur eines gesättigten Aldehyds. ***Wt.***

S. F. Acree. Über einige Synthesen mit Hilfe von Phenylnatrium und Alkylmagnesiumbromiden [1]). — Vf. studierte die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf verschiedene Ketone, auf Benzil, Benzilsäure-Methylester und Benzoin. Durch Einw. von Na auf Phenylmagnesiumbromid Phenylnatrium zu erhalten, gelang nicht. Es wurden so erhalten: *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3COH$, aus Benzophenon und Phenyl-

[1]) Ber. 37, 2753—2764.

magnesiumbromid, Smp. 160 bis 161°. *Diphenyl-α-naphtylcarbinol*, $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)COH$, aus α-Naphtylphenylketon und Phenylmagnesiumbromid oder auch aus Benzophenon und α-Naphtylmagnesiumbromid, Smp. 133°. *Phenyl-α-naphtylcarbinol*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)CHOH$, aus Benzaldehyd und α-Naphtylmagnesiumbromid, Smp. 85 bis 86°. *as-Phenyl-α-naphtyläthylen*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C{=}CH_2$, aus Phenyl-α-naphtylketon mit Methylmagnesiumbromid, Smp. 60°, gibt beim Behandeln mit Brom in Chlf.-Lsg. *as-1-Phenyl-1-α-naphtyl-2-bromäthylen*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C{=}CHBr$, helles Öl, $Sdp._{15}$ 240 bis 260°. *Phenylbenzoin*, $(C_6H_5)_2C(OH)COC_6H_5$, aus Benzil und Phenylmagnesiumbromid, Smp. 87 bis 88°, bildet nicht, wie Biltz [1]) angegeben, bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl in alkoh. Lsg. *Triphenylvinylalkohol*. *Benzpinakon*, $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2$, aus Benzil bzw. Phenylbenzoin und Phenylmagnesiumbromid, Smp. 185 bis 187°. Es entsteht auch bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzilsäure-Methylester. *α-Naphtylbenzoin*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)C(OH)COC_6H_5$, aus Benzil und α-Naphtylmagnesiumbromid, Smp. 132 bis 133°. *s-Diphenyldi-p-tolylpinakon*, $(C_6H_5)(CH_3C_6H_4)C(OH)C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4CH_3)$, aus Benzil mit p-Tolylmagnesiumbromid, Smp. 163 bis 164°. *Triphenylglycol*, $(C_6H_5)_2C(OH)CH(OH)C_6H_5$, aus Benzoin und auch aus Mandelsäure-Methylester und Phenylmagnesiumbromid, mäßig l. in A. und Ä., leichter in Chlf., unl. in W., Smp. 163 bis 165°. *Diphenyl-p-tolylglycol*, $(C_6H_5)(CH_3C_6H_4)C(OH)CH(OH)C_6H_5$, aus Benzoin mit p-Tolylmagnesiumbromid, sll. in sd. A., schwer l. in kaltem A. und Ä., unl. in W., Smp. 168°. *Diphenyl-α-naphtylglycol*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)C(OH)CH(OH)C_6H_5$, aus Benzoin mit α-Naphtylmagnesiumbromid, ziemlich schwer l. in kaltem A. und Ä., unl. in W., Smp. 198°. *Wt.*

S. F. Acree. Über α-Naphtylmagnesiumbromid [2]). — α-Bromnaphtalin verbindet sich sehr leicht mit Mg, wobei in praktisch quantitativer Ausbeute α-Naphtylmagnesiumbromid entsteht. Wie sich nun Phenyl- und α-Naphtylnatrium leicht mit Ketonen, Estern und CO_2 zu Carbinolen, Ketonen und Säuren umsetzen, so verbindet sich auch α-Naphtylmagnesiumbromid leicht mit CO_2, Ketonen, $C_6H_5.CO.Cl$, Ameisensäureestern, Benzaldehyd, Benzil und anderen Substanzen ähnlicher Art. Mit Michlers Keton liefert es das entsprechende Carbinol. Diese die α-Naphtylgruppe enthaltenden Carbinole färben sich in Lsg. konz. Säuren sehr intensiv, auf Zusatz von H_2O verschwindet die Färbung, und das Carbinol wird unverändert wieder ausgefällt. Vf. erklärt diese Erscheinung, indem er eine Art (o- und p-) chinonähnlicher Formel für die sich bildenden Salze annimmt. *Experimentelles: α-Naphtylmagnesiumbromid* wird erhalten, indem man α-Bromnaphtalin in wenig absolutem Ä. löst, Mg-Band und eine Spur J bzw. $CH_3.J$ zusetzt und erwärmt. Das Prod. ist kristallinisch, zeigte aber bei 280° noch keinen Smp. *α-Naphtoësäure aus α-Naphtylmagnesiumbromid und CO_2*. Beim Einleiten trockener CO_2 in eine kalte äth. Lsg. von α-Naphtylmagnesiumbromid wird das Gas leicht absorbiert. Außer α-Naphtoësäure (Smp. 159 bis 160°) entsteht wenig Naphtalin, aber kein α-Dinaphtyl. *Diphenyl-α-naphtylcarbinol aus α-Naphtylmagnesiumbromid und Benzophenon.* Durch Einw. mol. Mengen beider Substanzen in Ä. bei der

[1]) Ber. 32, 650; JB. f. 1899, S. 1712. — [2]) Ber. 37, 625—628.

Siedetemperatur der Lsg. entsteht ein weißer Niederschlag. Man gießt das Ganze in verd. H_2SO_4, schüttelt mit Ä. aus und destilliert den Ä. ab. Es hinterbleibt nahezu reines *Diphenyl-α-naphtylcarbinol*. Aus Ligroin kristallisiert, Smp. 134 bis 135°. Mit konz. H_2SO_4, HCl oder Eisessig grünlich blaue Färbung, die beim Verdünnen mit H_2O verschwindet. Bei der Reduktion des Carbinols in alkoh. Lsg. mit Zn und HCl entsteht *Diphenyl-α-naphtylmethan*, Smp. 150°. *Phenyl-α-naphtylketon*, aus α-Naphtylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid, wird durch Einw. beider Körper in äth. Lsg. erhalten. Das Rohprod. destillierte zwischen 370 und 390°. Das Destillat, welches nicht kristallisiert werden konnte, schm. bei 73 bis 75°. Mit Benzaldehyd bildet das α-Naphtylmagnesiumbromid *Phenyl-α-naphtylcarbinol* vom Smp. 86°. *Bsch.*

P. Pfeiffer und P. Truskier. Zur Darstellung organischer Blei- und Quecksilberverbindungen [1]). — Nach dem Befund der Vff. setzen sich $PbCl_2$ und $HgCl_2$ mit dem Grignardschen Reagens schon bei gewöhnlicher Temperatur nach den Gleichungen: $2PbCl_2 + 4C_6H_5MgBr = Pb + Pb(C_6H_5)_4 + 4MgClBr$ und $HgCl_2 + 2C_6H_5MgBr = Hg(C_6H_5)_2 + 2MgClBr$, um. Ersetzt man $HgCl_2$ durch HgCl, so bildet sich ebenfalls die Verb. $Hg(C_6H_5)_2$. *Tetraphenylblei*, $Pb(C_6H_5)_4$, aus Brombenzol, Mg und $PbCl_2$ in äth. Lsg., weiße Nadeln, Smp. 222 bis 224°. *Tetraäthylblei*, aus C_2H_5J, Mg und $PbCl_2$, farbloses Öl, geht beim Behandeln mit trockener HCl in *Triäthylbleichlorid* (weiße Nadeln) über. *Diphenylquecksilber*, $Hg(C_6H_5)_2$, aus Brombenzol, Mg und $HgCl_2$, weiße Nadeln, Smp. 120°. *Wt.*

Eiweißstoffe.

Allgemeines. Präcipitine. — Otto Cohnheim. Chemie der Eiweißkörper [2]). — Zum erstenmal erschien die „Chemie der Eiweißkörper“ im Verbande von Roscoe-Schorlemmers ausführlichem Lehrbuch der Chemie im Jahre 1901 und hat damals das Interesse der Fachgenossen nicht nur durch die Sorgfalt, mit der der Stoff gesammelt worden war, sondern auch durch die in dem Buche durchgeführte Systematik in hohem Grade gefesselt. Auch die in diesem Jahresbericht befolgte Anordnung der Referate über Eiweißstoffe schließt sich dieser Systematik an. In dem zwischen den Erscheinungsjahren der beiden Auflagen liegenden Zeitraume haben, wie auf allen chemischen Gebieten, so auch in der Eiweißchemie die Forschungsergebnisse eine ganz bedeutende Zunahme und damit die wissenschaftlichen Anschauungen vielfach eine Änderung erfahren. Vf. hat sich der außerordentlich dankenswerten Mühe unterzogen, sein Buch diesen wissenschaftlichen Fortschritten entsprechend nicht nur umzuarbeiten, sondern in vielen Teilen sogar neu zu gestalten. Die neueste Literatur ist hierbei möglichst vollständig berücksichtigt, so daß derjenige, welcher sich über das vorliegende Wissensgebiet unterrichten will, sowohl die experimentell festgestellten Einzelheiten als auch die modernen Anschauungen und Theorien finden wird. Das Werk wird somit allen Fachgenossen von wirklichem und

[1]) Ber. 37, 1125—1127. — [2]) Zweite Auflage. XII und 315 Seiten. gr 8°. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904.

großem Werte sein, welche sich mit der Untersuchung der Eiweißstoffe zu beschäftigen in die Lage kommen. *Kp.*

E. Weymouth Reid. Osmotischer Druck von genuine Eiweißkörper enthaltenden Lösungen[1]. — Der osmotische Druck von Serum und *Eiereiweiß* war für die Einheit der Konzentration an Eiweiß bei verschiedenen Arten sehr schwankend. Dialysierte Lsgg. von ausgesalzenen oder auskristallisierten Eiweißkörpern zeigten denselben osmotischen Druck und dieselben Schwankungen wie das Ausgangsmaterial. Durch Waschen von ausgesalzenen oder auskristallisierten Eiweißkörpern wurden Lsgg. erhalten, die keinen osmotischen Druck mehr gaben. Wahrscheinlich rührt der osmotische Druck des Serums und Eiereiweißes von anderen Substanzen her als vom Eiweiß. *Ld.*

Wilhelm Biltz. Notiz über die Schutzwirkung von Salz auf Lösungen von Eiweißkörpern[2]. — Aus salzhaltigen Lsgg. werden Eiweißkörper durch anorganische Hydrogele fast gar nicht, aus dialysierten Lsgg. dagegen in beträchtlichen Mengen adsorbiert. Die Versuche wurden mit Serum und Nährbouillon, mit Eisenoxyd- und Zirkonoxydhydrogelen angestellt. Der Salzgehalt der Körper-Fll. scheint die Möglichkeit des Eiweißtransportes zu bedingen und dadurch eine entscheidende Rolle bei der Ernährung zu spielen, denn bei Salzabwesenheit würde das Serumeiweiß von den kolloidalen Gefäßwandungen adsorbiert werden, wie von den anorganischen Hydrogelen. *Ld.*

G. Galeotti. Über die sogenannten Metallverbindungen der Eiweißkörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte[3]. — Aus den Literaturangaben und aus den von Galeotti ermittelten Tatsachen ist zu schließen, daß sich aus den Salzen der Schwermetalle mit Eiweißkörpern keine echten Verbb. mit konstanten Beziehungen im Sinne der Valenztheorie bilden. Die sog. *Metallalbuminate* sind lockere Verbb. nach veränderlichen Verhältnissen. Diese Präcipitationserscheinungen sind reversibel, die Niederschläge sind im Überschuß jedes Bestandteiles l. Die Zus. eines Niederschlages hängt nach den thermodynamischen Gesetzen der chemischen Gleichgeww. ab von der Zus. der mit ihm in Berührung gebliebenen Lsg. Für die aus Eieralbumin oder Serumalbumin und aus $CuSO_4$ oder $AgNO_3$ entstehenden Systeme und für Temperaturen von 14 und 16° gelang es, das Problem des Gleichgew. graphisch zu lösen. Die graphischen Daten definieren das Gesetz, nach welchem die Zus. eines Albuminniederschlages von der der entsprechenden Lsg. abhängt. *Ld.*

G. Galeotti. Über die Konzentration der Metallionen in eiweißhaltigen Silbernitratlösungen[4]. — Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen[5] wurde die Konz. der Metallionen in eiweißhaltiger $AgNO_3$-Lsg. bestimmt. Die Anwesenheit von *Eieralbumin* bei den $AgNO_3$-Lsgg. vermindert die Konz. der Ag-Ionen; diese Konz. ist sehr gering bei den monophasischen Systemen, viel größer bei den Lsgg., die zweiphasischen Systemen angehören. Bleiben die Mengen von $AgNO_3$ und W. gleich, während sich nur die Albuminmenge ändert, so vermindert sich anfangs

---

[1]) Journ. of Physiology 31, 438—463; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1661. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 937—938. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 40, 492—549. — [4]) Daselbst 42, 330—342. — [5]) Vgl. das vorangehende Ref.

für kleine Albuminmengen die Konz. der Ag-Ionen schnell, dann stellt sich ein Diskontinuitätspunkt ein, worauf diese Konz. für größere Albuminmengen viel langsamer abnimmt und einem Grenzwert zustrebt, der sich nicht mehr ändert, wie groß auch die Albuminmengen werden. Die erwähnten Diskontinuitätspunkte gehören einer Kurve an, welche ein monophasisches Feld von einem zweiphasischen trennt. Das Gesetz, von dem die Konzz. des Albumins, der nicht dissoziierten $AgNO_3$-Moll. und der Ag-Ionen in den Lsgg., die einen Teil zweiphasischer Systeme ausmachen, abhängen, erhält man, wenn man die Wechselwirkungen der gelösten Moll. aufeinander in Rechnung zieht. Diese sind so beträchtlich, daß sie die Löslichkeit des Albumins und die Dissoziation des $AgNO_3$ bedeutend modifizieren. *Ld.*

M. Christine Tebb. Die Fällung der Proteïde durch Alkohol und gewisse andere Reagenzien[1]). — Serumglobulin besteht aus mindestens 2 Proteïden, Euglobulin und Pseudoglobulin, desgleichen das Eierglobulin. Die Euglobuline brauchen zur Fällung weniger A. als die Albumine; die Pseudoglobuline gleichen hinsichtlich ihrer Fällbarkeit durch A., das Pseudoglobulin des Eiereiweißes ausgenommen, den Albuminen. Albumin ist leichter fällbar als dieses Pseudoglobulin. Lactalbumin wird durch A. schwer gefällt, Kaseïnogen braucht mehr A. zur Fällung als die wahren Globuline. Paramyosinogen ist leichter fällbar als Myosinogen. Das Mol.-Gew. der wahren Globuline muß größer sein als das der Pseudoglobuline und Albumine. Durch verlängerte Einw. von A. werden Euglobuline früher als Pseudoglobuline und Kaseïnogen, am langsamsten die Albumine unl. Ä. fällt Eiereiweiß, Serumalbumin und Lactalbumin nicht, dagegen sind Eierpseudoglobulin und beide Serumglobuline fällbar. Die Angaben, daß Serumalbumin durch HCl weniger fällbar ist als Eieralbumin, daß der Niederschlag in HCl leichter l. und daß das Koagulum von Eieralbumin in kochender HNO_3 schwerer l. ist als das von Serumalbumin, gilt auch für die kristallisierten Albumine. *Ld.*

A. Heffter. Über die Wirkung des Schwefels auf Eiweißkörper[2]). — Nach gemeinsam mit Max Hausmann ausgeführten Versuchen. Kristallisiertes *Ovalbumin*, vielleicht auch *Conalbumin*, sowie nicht näher untersuchte Eiweißkörper tierischer Gewebe bilden aus Schwefel bei Zimmertemperatur oder bei 40° H_2S, auch wenn sie vorher gekocht wurden; diese Eigenschaft kommt nicht allen Eiweißkörpern zu. Zur Erklärung dieses Vorganges wird das Verhalten mancher Thioverbb. herangezogen, welche leicht H abspalten und bei Ggw. von S H_2S liefern. Den Vorgang beim Ovalbumin könnte man sich so vorstellen, daß 2 Moll. unter Abgabe von je 1 At. H zu einem disulfitartigen Körper zusammentreten. *Ld.*

R. H. Aders Plimmer. Bildung von Blausäure bei der Oxydation von Eiweißkörpern[3]). — Oxydation von Eiweißkörpern mit Salpetersäure und Schwefelsäure, mit Bichromat und Schwefelsäure liefern geringe Mengen von *Blausäure*, Permanganat und Schwefelsäure liefern

[1]) Journ. of Physiol. 30, 25—38; Ref. Chem. Centr. 75, I, 104—105. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 213—233. — [3]) Journ. of Physiol. 31, 65—80; Ref. Chem. Centr. 75, II, 345.

weniger, Braunstein und Schwefelsäure gar keine Blausäure. Vorher durch verd. H_2SO_4 hydrolysierte Eiweißkörper liefern bei der Oxydation dieselbe Menge Blausäure wie im ursprünglichen Zustande. Glycocoll, Alanin, α-Pyrrolidincarbonsäure, Asparaginsäure, Asparagin, Guanidin, Succinimid liefern bei der Oxydation nur Spuren von Blausäure, Tyrosin wesentlich mehr. Bei Neumanns Methode[1]) zur Chlorbestimmung in physiologisch-chemischen Materialien muß neben AgCl auch AgCN erhalten werden. *Ld.*

Wilhelm Holtschmidt in Goslar i. H. Verfahren zur Gewinnung eiweißhaltiger Lösungen. [D. R.-P. Nr. 154935][2]). — Man läßt Säuren, welche Hydrate zu bilden imstande sind (H_2SO_4), in nur teilweise hydratisiertem Zustande auf Eiweiß oder eiweißhaltige Stoffe einwirken. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd-Wismut-Eiweißverbindungen. [D. R.-P. Nr. 150201][3]). — Durch Einw. von HCHO auf *Bismutose* erhält man eine neue Verb., welche ohne Beeinträchtigung ihrer therapeutischen Wirkung auch zur äußeren Anwendung (entgegengesetzt der Bismutose, welche zufolge ihrer Quellbarkeit zu einer butterweichen Masse wird) herangezogen werden kann. *Oett.*

Thomas L. Osborne und Isaak F. Harris. Über die Tryptophanreaktion verschiedener Proteïne[4]). — Bei der Prüfung mit Glyoxylsäure und konz. H_2SO_4 gaben Zeïn, ebenso das alkoholl. Proteïn des Hafers, Bynin, Vicilin keine Violettfärbung, Phaseolin, Avenalin, Globulin (Weizen) blaßviolette Färbung, dagegen Hordeïn (Gerste), Legumin (Wicke), Legumin (Linse), Legumin (Saubohne), Vignin (Kuherbse), Conglutin (gelbe Lupine), Conglutin (blaue Lupine), Amandin (Mandel), Glycinin (Sojabohne), Gliadin (Weizen), Ovovitellin (Hühnerei), Globulin (Sonnenblume), Glutenin (Weizen), Globulin (Ricinus), Edestin (Hanf), Excelsin (Brasilnuß), Corylin (Haselnuß), Conalbumin (Eiereiweiß), Ovalbumin, Globulin (Leinsamen), Globulin (Kürbissamen), Globulin (Schwarznuß), Globulin (engl. Walnuß), Leukosin (Weizen) stufenweise eine wachsende, deutliche violette Rk. *Ld.*

Sydney W. Cole. Farbenreaktionen der Proteïde, welche auf Tryptophan zurückzuführen sind[5]). — Liebermanns Rk. auf Eiweißkörper, Blaufärbung der mit A. und Ä. behandelten Eiweißkörper beim Erhitzen mit konz. HCl, beruht auf der Einw. der im Ä. enthaltenen Glyoxalsäure auf das aus dem Eiweiß abgespaltene *Tryptophan*; der im Ä. enthaltene Vinylalkohol ist nur ein Zwischenglied zur Glyoxalsäure; Ä. wird nämlich am Lichte zu H_2O_2 und Vinylalkohol oxydiert, dieser geht in Acetaldehyd und durch H_2O_2 in Glyoxalsäure über. Eine Lsg. von Tryptophan gibt mit aktivem Ä. und starker HCl sofort Blaufärbung. Die Furfurolrk. der Eiweißkörper, d. h. die Rotfärbung mit konz. HCl und Rohrzucker oder Furfurol beruht auch auf Bildung von Tryptophan. Gibt ein Eiweißkörper beim Erhitzen mit HCl allein Rotfärbung, so entsteht das nötige Furfurol aus dem Eiweiß. Nach Reichl

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 37, 115 (1902). — [2]) Patentbl. 25, 1680. — [3]) Daselbst, S. 651. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 376—378. — [5]) Journ. of Physiol. 30, 311—318; Ref. Chem. Centr. 75, I, 383.

geben die Eiweißkörper mit ClH, Fe_2Cl_6 oder H_2O_2 und aromatischen Aldehyden Blaufärbung, Skatolessigsäure gibt die Rk. auch. Wahrscheinlich oxydieren die Oxydationsmittel den Aldehyd zu Superoxyd. *Ld.*

Emil Reiss. Eine neue Methode der quantitativen Eiweißbestimmung[1]). — Der Eiweißgehalt des Serums, der Transsudate, Exsudate und der Cerebrospinalflüssigkeit kann aus dem Brechungskoëffizienten derselben berechnet werden, den man mit Pulfrichs Eintauchrefraktometer bestimmt; ein Tropfen Fl. genügt dafür. Der normale Eiweißgehalt des menschlichen Serums ist rund 7,5 bis 9 Proz., bei chronischen Krankheiten ist er herabgesetzt, ebenso im Hungerzustande, bei Ödemen findet regelmäßiges Sinken statt. Für Ex- und Transsudate gibt die Methode weniger gute Resultate als für Serum. *Ld.*

C. H. Rothera. Zur Kenntnis der Stickstoffbindung im Eiweiß[2]). — Bei der Säurespaltung des *Serumalbumins* lassen sich nur $^2/_3$ des Amid-N als NH_3 im Vakuum bei 40° überdestillieren, das letzte Drittel wird erst durch Kochen mit MgO bei höherer Temperatur in NH_3 übergeführt. Die Säurespaltung bei gleichzeitiger Reduktion liefert die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen in geringerer Menge. Die Bildung der Melanine erfolgt nicht auf Kosten des leicht abspaltbaren N. *Ichthyn* lieferte bei 1 stündigem Kochen mit verd. HCl eine reduzierende Lsg., die keine Purinbasen enthielt; es liegt also anscheinend ein Phosphoglycoproteïd vor. Endlich wurde noch die N-Verteilung im *Chitin* untersucht; das Ergebnis steht mit der Vorstellung, das Chitin sei ein acetyliertes Glucosamin, nicht im Einklange. *Ld.*

Theodor Gümbel. Über die Verteilung des Stickstoffs im Eiweißmolekül[3]). — Veranlaßt durch die Äußerung Kutschers[4]), Hausmanns Verfahren[5]) könne keine zuverlässigen Werte liefern, wurde dasselbe nachgeprüft. Dasselbe gibt für Amid-N sehr scharfe, für den Monamino-N annähernd genaue, für den Diamino-N bis zu 0,8 Proz. schwankende, meist zu niedrige Werte. Das Verfahren gibt über Ungleichheiten des Baues von Proteïnstoffen Aufschluß, wo die Analyse eher auf Identität hinweist; es wird so lange ein wertvolles Mittel zur Orientierung bleiben, solange es nicht möglich ist, mit kleineren Eiweißmengen eine quantitative Bestimmung aller Spaltungsprodd. durchzuführen. *Ld.*

Thomas L. Osborne und Isaak F. Harris. Bestimmung der Stickstoffbindung in den Proteïnkörpern[6]). — Aus einer Prüfung des Verfahrens von Hausmann[7]) ergibt sich, daß dasselbe zwar nicht genaue, aber doch wertvolle vergleichbare Resultate in bezug auf die verschiedenen Bindungsformen des N in den Proteïnkörpern liefert, besonders, wenn man unter den von den Vff. angegebenen Bedingungen arbeitet. Bei der Untersuchung verschiedener Proteïnstoffe wurden folgende Resultate erhalten: Von den aus verschiedenen Samen dar-

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 18—29; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 481—482; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1857. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 442—448. — [3]) Daselbst, S. 297—312. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **31**, 215 (1901). — [5]) Daselbst **29**, 136 (1900). — [6]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 286—298; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1860. — [7]) JB. f. 1899, S. 2536.

gestellten, als Edestin bezeichneten Eiweißstoffen zeigten nur die Präparate aus Hanfsamen, Baumwollsamen und Ricinussamen die gleichen N-Mengen in jeder Gruppe, verschieden davon, aber einander nahestehend sind die Globuline der Kokosnuß und der Kürbissamen, von diesen und untereinander verschieden die Globuline des Lein- und Sonnenblumensamens. Das Globulin des Weizens enthält am meisten basischen N. Der Name Edestin wird zweckmäßig für die Globuline des Ricinus- und Hanfsamens beibehalten. Die Leguminpräparate verschiedener Herkunft erwiesen sich gleich. Phaseolin aus der Adzukibohne weicht nur wenig von dem aus der Pferdebohne ab. Legumelin aus verschiedenen Samen ist dieselbe Proteïnsubstanz. Die Leukosinpräparate aus verschiedenen Samen zeigen nur geringe Abweichungen untereinander. Die Vicilinpräparate aus verschiedenen Samen sind als identisch anzusehen. Das Conglutin der blauen Lupine und das weniger l. der gelben Lupine zeigen keinen Unterschied, dagegen weicht das löslichere Globulin der gelben Lupine ab. Das Corylin der Haselnuß weicht von den Globulinen aus Juglans regia, J. nigra und J. cinerea ab, für letzteres wird der Name *Juglansin* vorgeschlagen. *Ld.*

Svante Arrhenius. Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie [1]). — Vgl. diesen JB., S. 287. *Ld.*

Wilhelm Biltz. Ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge [2]). — Die Agglutination setzt sich zusammen aus der Aufnahme von agglutinierender Substanz (Serum) durch Bakterien (agglutinierbare Substanz) und Ausfällung des entstandenen Komplexes. Die Sedimentierung einer aus 2 gelösten Körpern gebildeten Substanz wird häufig bei Kolloiden beobachtet. Die Kurven für die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Aufnahme von HCl aus wäss. Lsg. durch das Hydrogel der Zinnsäure, für die Absorption von Benzopurpurin durch $Al_2(OH)_6$, von Molybdänblau auf Seide, für die Verteilung von Agglutinin zwischen Bakterien und Lsg. zeigen gleichartigen Verlauf, sie sind konkav zur Abszisse und entsprechen annähernd der Formel $\frac{C_1^n}{C_2} = K \, . \, n > 1$. C_1 ist die Konz. der adsorbierenden, C_2 die der nicht adsorbierenden Stoffmenge. Das Adsorptionsvermögen der agglutinierbaren Substanz ist zunächst beträchtlich, sinkt aber in dem Maße, als es vom aufgenommenen Agglutinin verbraucht wird. In geschwächtem Serum tritt bei weitgehender Konzentrationssteigerung keine Sedimentation ein, es besteht ein bestimmtes Konzentrationsoptimum. Dieselbe Erscheinung konstatiert Biltz für rein anorganische Kolloide. Es ist zu erwarten, daß anorganische Kolloide von spez. Wirksamkeit auf Bakterien gefunden werden, man könnte sie anorganische Antitoxine nennen. *Ld.*

Edmund Weil. Über den Mechanismus der Bakterienagglutination durch Gelatine [3]). — Die Gelatine, die bei Bakterien Agglutination hervorbringt, wirkt auf dieselbe Substanz wie das spez. Serum.

---

[1]) Vortrag, gehalten im Kais. Gesundh.-Amte 1903, **20**, 559, Berlin 1904. — [2]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1904, S. 157—165; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 136. — [3]) Centralbl. Bakteriol. u. Parasitenk. **37**, I, 426—433; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1745—1746.

Die Bakterien besitzen den spez. Rezeptor, der mit seiner haptophoren Gruppe die haptophore Gruppe des Agglutinins verankert. Damit die sichtbare Agglutination zustande kommt, muß die zweite Gruppe des Agglutinins, die fällende oder das Hemiagglutinin, auf die agglutinierbare Bakteriensubstanz einwirken. Die Gelatine wirkt wie das spez. Serum auf die agglutinable Bakteriensubstanz und auf den spez. Rezeptor der Bakterien ein, wobei sie von den Bakterien gebunden wird. Gelatine und spez. Serum summieren sich in ihren Wirkungen. Auch bei der Gelatineagglutination kommt den Kristalloiden große Bedeutung zu. Der Parallelismus der Wirkung der Gelatine und der Agglutinine ist sehr weitgehend, die Unterschiede sind nur quantitativer Natur. *Ld.*

Uhlenhuth. Zur Lehre von der Unterscheidung verschiedener Eiweißarten mit Hilfe spezifischer Sera[1]). — Nach einem Überblick über die Lehre von den *Präcipitinen* werden einige neue Beiträge zur spez. Leistungsfähigkeit des biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahrens mitgeteilt. Sichere Isolierung und Identifizierung verschiedener Eiweißindividuen desselben Tieres durch spez. präzipitierende Sera ist wegen Gemeinsamkeit der Rezeptorengruppen bisher nicht gelungen, dagegen kann man Eiweißgemische oder reine Eiweißkörper, die von verschiedenen Tieren stammen, sicher ihrer Herkunft nach bestimmen. Es wurde ein Dotterantiserum erhalten, mit dem die Eiweißstoffe des Dotters und Eiklars eines und desselben Eies sicher voneinander zu unterscheiden waren. Ein günstiges Material liefern die Eiweißkörper der Augen. Die Kristallinse ist der einzige bekannte Eiweißkörper, der mit einem Blutantiserum keine Rk. gibt, man kann damit die Eiweißstoffe der Linse nicht nur von denen des Glaskörpers, sondern von denen der anderen Organe als Eiweißstoffe eines und desselben Tieres unterscheiden. Die Linsen der Säugetiere, Vögel und Amphibien enthalten zum Teil gleichartige Eiweißsubstanzen, die sich spurenweise auch in denen der Fische nachweisen lassen. *Ld.*

Jeserich. Untersuchung mit Blutserum[2]). — Nach den Erfahrungen von Jeserich ist die biologische Probe zur Erkennung von Blutarten sehr brauchbar. In allen Fällen, in denen die Teichmannsche Probe versagte, gelang es auch nicht, Blut mit Serum nachzuweisen; man soll daher erst mit Serum prüfen, wenn man Teichmannsche Kristalle erhalten hat. Das Alter des Blutes hindert die Serumrk. nicht. Es werden mehrere Vorsichtsmaßregeln für die Anstellung der Rk. angegeben. *Ld.*

Gengou. Agglutination und Hämolyse der Blutkörperchen durch chemische Niederschläge[3]). — Im Anschluß an die Beobachtungen von Bordet und Gengou[4]), daß gewisse unl. Niederschläge, wie $BaCO_3$, CaF_2, Fibrinferment, ja bisweilen Fibrin absorbieren, wurde das Verhalten von CaF_2 und $BaSO_4$ gegen rote Blutkörperchen und Serum untersucht. Diese Niederschläge agglutinieren und hämolysieren die Blutkörperchen des Kaninchens, des Rindes und des Huhnes. Kleine

[1]) Festschr. z. 60. Geburtstage R. Kochs 1903, S. 49—74; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1160—1161. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 9, 430—434; Ref. Chem. Centr. 75, I, 219. — [3]) Compt. rend. 138, 926—928. — [4]) Ann. Inst. Pasteur 1904, Nr. 1.

Mengen vom Serum des Kaninchens, des Pferdes, des Hundes, sowie selbst sehr verd. Hühnereiweißlsgg. agglutinieren sehr gut CaF_2; $BaSO_4$ setzt sich rasch ab, auf Hühnereiweiß wirkt es stark agglutinierend. Das Serum schützt die Blutkörperchen gegen die agglutinierende und hämolysierende Wirkung des CaF_2 und $BaSO_4$. Wird Serum wiederholt mit CaF_2 oder $BaSO_4$ behandelt, so verliert es seine Eigenschaften. Mit Pferdeserum gesättigtes CaF_2 hat keine Wirkung auf Blutkörperchen. CaF_2, mit Blutkörperchen eines Tieres gesättigt, hat keine Wirkung auf die Blutkörperchen einer anderen Spezies. *Ld.*

Adalbert Kurtek in Berlin. Verfahren, Sera für den Nachweis bestimmter Blutarten herzustellen. [D. R.-P. Nr. 147782][1]). — Das nach Behandlung eines Tieres mit der Blutart A von diesem Tiere gewonnene Serum wird so lange mit anderen Blutarten B, C, D usf. versetzt, bis die nicht spez., den letzteren Blutarten entsprechenden Serumteile aus dem Rohserum ausgefällt sind. Das Filtrat liefert ein Aktivserum, welches nur noch mit der Blutart A eine Rk. auslöst. Dieses Serum kann nun zum einwandfreien Nachweis eines zur Bestimmung vorgelegten Blutes benutzt werden. Diese spez. Sera sollen in der gerichtsärztlichen Praxis Verwendung finden. *Oett.*

Adalbert Kurtek in Berlin. Verfahren, Sera für den Nachweis bestimmter Eiweißarten und dergleichen herzustellen. [D. R.-P. Nr. 153381][2]). — Injiziert man einem Tiere Milcheiweiß, Eiereiweiß, Klebereiweiß, Phytoalbumin, Globulin, Fibrinogen, Vitellin, Fibrin, Myosin, Phytomyosin oder Syntonin, so erhält man ein *Präzipitinaktivserum*, aus welchem nach dem Verfahren des Patentes Nr. 147782 [3]) bestimmte Serumbestandteile entfernt werden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Gewinnung von zur Erzeugung von Antikörpern verwendbaren Materialien. [D. R.-P. Nr. 153382][4]). — Organische Substanzen aller Art (Mikroorganismen und deren Prodd., gesunde und kranke Organe oder Organteile, Sekrete und Exkrete von Tieren und Menschen usw.) werden zuerst im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet und dann erst auf 150° erhitzt. Die so behandelten Substanzen werden dann in W., Kochsalzlsg. oder schwachen Alkalilsgg. aufgeschlämmt und Tieren und Menschen eingespritzt, was zu Antikörpern führt. *Sd.*

Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermanni u. Co. in Hamburg. Verfahren, Heilsera darzustellen mittels Pflanzenpollenkörnern. [D. R.-P. Nr. 152163][5]). — Man spritzt Tieren Gramineenpollenkörner ein, nimmt ihnen nach einiger Zeit Blut und scheidet daraus in bekannter Weise das Serum ab. Das gewonnene Serum ist ein *Heilmittel gegen Heufieber.* *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines Heilserums. [D. R.-P. Nr. 147470][6]). — Perlsüchtige Hühner werden so lange mit zimtsaurem Natrium behandelt, bis sie die Tuberkulinprobe bestehen und an Gew. zugenommen haben. Das den Tieren nun auf gewöhnliche Weise entnommene *Serum* ist gegen Tuberkulose wirksam, jedoch nur bei gleichzeitiger Behandlung mit zimtsaurem Natrium. *Oett.*

---

[1]) Patentbl. 25, 185. — [2]) Daselbst, S. 1279. — [3]) Siehe voranstehenden Auszug. — [4]) Patentbl. 25, 1279. — [5]) Daselbst, S. 1096. — [6]) Daselbst, S. 30.

Spaltung der Eiweißstoffe. Umwandlungsprodukte. — Carl Neuberg und Richard Milchner. Über das Verhalten der Kohlenhydrate bei der Autolyse und zur Frage nach der Bindung der Kohlenhydratgruppe in den Eiweißkörpern [1]). — Bei der Autolyse der Leber findet keine Hydrolyse des darin enthaltenen Glycosaminkomplexes zu monomolekularem, reduzierendem Zucker, ja nicht einmal die Bildung eines l. Glycosaminpolysaccharids statt. Anders verhalten sich die nucleoproteïdhaltigen Organe. Bei der Autolyse des Pankreas entsteht reichlich l-Xylose; bei der Autodigestion der Carcinomleber entsteht freie Pentose. Die Bildung reduzierender Xylose bei der Autolyse des Pankreas ist der augenfälligste Unterschied zwischen Trypsin- und Selbstverdauung. Die Pentosegruppe der Nucleoproteïde haftet in der Nucleïnsäure, die Bindung der Xylose ist offenbar eine glucosidartige. Auch für die Glucosamingruppe der Albumine hat man glucosidartige Bindung angenommen, die Vff. bringen aber mehrere Einwendungen dagegen vor. Wahrscheinlich erfolgt die Bindung des Glucosaminkomplexes so wie die der Aminosäuren durch die Aminogruppe. Der N-freie, locker gebundene Transportzucker des Blutglobulins ist vielleicht glucosidartig gebunden. *Ld.*

Kutscher und Lohmann. Die Endprodukte der Pankreasselbstverdauung [2]). III. Mitteilung [3]). — Die Ansicht von Kühne, daß Amphopepton das einzige Endprod. der Pepsinverdauung ist, und daß aus der Antigruppe des Eiweißmol. bei der Trypsinverdauung als einziges Endprod. das widerstandsfähige Antipepton entsteht, hat sich als unrichtig erwiesen. Es wurden sowohl bei der Pepsin- als bei der Trypsinverdauung folgende Substanzen aufgefunden: Leucin, Leucinimid, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin, Oxyphenyläthylamin, Cystin, Lysin, Pentamethylendiamin. Lawrow [4]) hat zuerst bei der Magenverdauung statt des Arginins Tetramethylendiamin, statt des Lysins Pentamethylendiamin gefunden. Da die Hexonbasen charakteristisch für die Trypsinwirkung sind, so war es wichtig, zu erfahren, ob dieselben nicht schließlich, wie bei der Pepsinverdauung, in Tetra- und Pentamethylendiamin übergehen. Eine Untersuchung lehrte, daß dies nicht der Fall ist, und daß man daher eine verschiedene qualitative Wirkung des Trypsins und Pepsins annehmen muß. *Ld.*

Fr. Kutscher und J. Otori. Der Nachweis des Guanidins unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern [5]). — In der Histidinfraktion wurden Histidin und eine wahrscheinlich N-freie Säure nebst etwas Uracil gefunden; aus der Argininfraktion wurden Arginin und Guanidin abgeschieden. Es wurde beobachtet, daß das *Guanidinsilber* [6]), welches Thiele zuerst dargestellt hat, amorph und kristallinisch existiert, seine Zus. ist $CH_5N_3 + Ag_2O$; es dürfte zur quantitativen Gewinnung des Guanidins geeignet sein, weniger geeignet ist das Guanidintannat. — Das *Harnstoffsilber* existiert auch amorph und kristallisiert, Zus. AgNH.CO.NH.Ag; es ist zur quantitativen

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 41, 1081—1084; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1422—1423. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 332—342. — [3]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1919. — [4]) Daselbst, S. 1914. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 93—108. — [6]) Ann. Chem. 302, 334; JB. f. 1898, S. 1453.

Bestimmung des Harnstoffs nicht geeignet. Ob das gefundene Guanidin direkt durch ein hydrolytisch spaltendes Enzym aus einem besonderen Guanidinkern oder erst aus dem Arginin, bzw. Guanin der Nucleïnsäuren hervorgegangen ist, kann nicht entschieden werden. Das im N-Stoffwechsel auftretende Guanidin wird wahrscheinlich in Kreatin übergeführt. *Ld.*

P. A. Levene. Die Endprodukte der Selbstverdauung tierischer Organe[1]). — Eine vergleichende Untersuchung der Endprodd. der Selbstverdauung von Organen kann die Abhängigkeit der Funktion vom Stoffwechsel erklären, daher wurden Versuche über Pankreas- und Leberautolyse angestellt. Bei der ersteren wurden außer den bereits nachgewiesenen Aminosäuren noch Alanin, Aminovaleriansäure, Phenylalanin und Uracil abgeschieden. Die Leberautolyse lieferte Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin, Uracil, Lysin. *Ld.*

Fr. Weis. Über die Umwandlung der Eiweißkörper während des Mälzens und Brauens[2]). — Es sollten die Bedeutung der Eiweißstoffe für die Eigenschaften des *Bieres*, sowie die Ursachen ihrer Umwandlung ermittelt werden, um diese Stoffe aus dem Biere zu entfernen bzw. in eine bestimmten Zwecken dienende Zustandsform zu bringen. Von den vorhandenen Eiweißstoffen wird während des Mälzens oft fast die Hälfte in Albumosen und einfachere Spaltungsprodd. umgewandelt. Einer Übersicht über die bisherigen Arbeiten über die Enzyme der Gerste und des Malzes folgen die Ergebnisse der eigenen Untersuchung: Die Proteolyse findet in erheblichem Maße schon bei niederen Temperaturen statt, Optimum 51°; Minimum unter 4°, Maximum bei 70°. Die Umwandlung der Albumosen in durch Gerbsäure nicht fällbare Prodd. geschieht viel langsamer als die Albumosebildung. Versuche über die Einw. von Malzauszug auf Maischen, denen Weizenglutin zugesetzt war, lehrten, daß die Geschwindigkeit, mit der tryptische und peptische Einw. verlaufen, sehr verschieden ist, und daß eine tiefgehende Umwandlung der Eiweißsubstanz stattfindet. Das proteolytische Vermögen hängt von der Temperatur und der Rk. ab. Alkalische Rk. hemmt es, bei neutraler Rk. ist es sehr schwach, saure Phosphate fördern es. Wünscht man aus irgend einem Grunde den Gehalt der Würze an proteolytischen Prodd. zu erhöhen, so ist man nicht auf den Gehalt des Malzes an Eiweißstoffen angewiesen, man kann auch solche anderen Ursprungs zusetzen. Die proteolytischen Enzyme, beim Keimen gebildet, vertragen die zur Herstellung von Darrmalz nötigen Prozesse. Handelt es sich darum, das Bier möglichst stickstoffarm zu machen, ohne der Würze die Amide und ähnliche Körper zu entziehen, so scheint ein Zusatz von Malzmehl geeignet. *Ld.*

Emil Fischer und Peter Bergell. Spaltung einiger Dipeptide durch Pankreasferment[3]). — Bei der Fortsetzung[4]) der Spaltungsversuche mit den Polypeptiden durch Pankreasferment ergab das *Glycyl-l-tyrosin* weniger Tyrosin, als erwartet werden mußte, ein Teil

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 393—403. — [2]) Zeitschr. ges. Brauw. **27**, 385—389, 405—407, 420—423, 440—445; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 373—374. — [3]) Ber. **37**, 3103—3108. — [4]) Vgl. Ber. **36**, 2592; JB. f. 1903, S. 1032.

desselben wird offenbar in Lsg. gehalten. Als Spaltungsprodd. des *Leucylalanins* wurden l-Leucin und d-Alanin sicher nachgewiesen und die Bildung von aktivem Dipeptid wahrscheinlich gemacht. Bei der Prüfung des inaktiven *Alanylleucins* und des *Leucylleucins* wurden Anzeichen einer asymmetrischen Hydrolyse beobachtet. Die quantitative Verfolgung der Hydrolyse von Polypeptiden durch Pankreasenzym ist äußerst mühsam, es wird dies der mangelhaften Qualität des Enzyms zugeschrieben; in Zukunft soll das frische, aus einer Pankreasfistel gewonnene Sekret verwendet werden. *Ld.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwefelreicher Spaltungsprodukte aus nativen und denaturierten Eiweißkörpern. [D. R.-P. Nr. 146947][1]). — Man läßt Schwefelalkalien auf Eiweißkörper, am besten auf die wäss. Lsg. der nativen Albumine, aber auch auf Eiweißkörper in denaturiertem Zustande oder auf die an sich unl. Globuline und Nucleoalbumine einwirken. Die erhaltenen S-reichen Verbb. sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden. *Oett.*

„Sicco", Medizinisch-chemisches Institut Fr. G. Sauer in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines konzentrierten Eisenalbuminats. [D. R.-P. Nr. 150485][2]). — Das gefällte und gewaschene Eisenalbuminat wird abgepreßt und mit verd. A. versetzt. Das Prod. ist unbegrenzt haltbar. Erst beim Gebrauch wird es mit W., NaOH und A. verd., wodurch eine klare Lsg. entsteht, welche alle Eigenschaften eines aus frischem Niederschlag bereiteten Liquor ferri albuminati besitzt. *Oett.*

S. Levites. Über Desamidoalbumine[3]). — Die nach dem Verfahren von Schiff[4]) aus Eieralbumin, Kaseïn und Glutin hergestellten *Desamidoalbumine* enthalten den Amid-N fast unverändert; das Vorhandensein von $CONH_2$-Gruppen im Proteïnmol. ist daher noch unbewiesen, ebenso die Zurückführung der Biuretrk. auf das Vorhandensein dieser Gruppen. *Ld.*

W. R. Mack. Über das Vorkommen von Pepton in Pflanzensamen[5]). — Mack erhielt aus den Samen von Lupinus luteus ein Produkt von der Zus. $C_{32}H_{56}N_8O_{16}$. Dasselbe ist eine ausgesprochene Säure und liefert bei der Zers. mit HCl Lysin, Arginin und Glutaminsäure. *Ld.*

W. Scheermesser. Über Pepsin-Glutinpepton[6]). — Mit Hilfe der Eisenmethode wurde aus dem *Leim* durch peptische Verdauung ein neues *Pepton* dargestellt. Dasselbe gibt die Biuretrk., wird durch Gerbsäure und Phosphorwolframsäure gefällt, es ist linksdrehend, $\alpha_D^{20} = -82{,}05^0$. Mol.-Formel $C_{23}H_{39}N_7O_{10}$. Bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 wurden isoliert: Arginin, Lysin, Glutaminsäure und Glycocoll. Durch besondere Spaltungsversuche wurde die Verteilung des N im Peptonmol. ermittelt. *Ld.*

M. Siegfried. Zur Kenntnis des Glutokyrins[7]). — Bei der hydrolytischen Spaltung des *Glutokyrins*[8]) wurde nun auch das Glycocoll

[1]) Patentbl. **25**, 22. — [2]) Daselbst, S. 661. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **43**, 202—206. — [4]) JB. f. 1896, S. 1973. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **42**, 259—273. — [6]) Daselbst **41**, 68—98. — [7]) Daselbst **43**, 44—45. — [8]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1890.

nachgewiesen. Aus 1 Mol. Glutokyrin wurde weniger als 1 Mol. Glutaminsäure erhalten. *Ld.*

M. Siegfried. Über Protokyrine [1]). — Wie aus dem Glutin das Glutokyrin [2]) entsteht, so entstehen auch aus den eigentlichen Eiweißkörpern Kyrine, für welche der Name *Protokyrine* vorgeschlagen wurde. Das aus Kaseïn dargestellte *Kaseïnokyrin* wurde näher untersucht; als Spaltungsprodd. desselben wurden Arginin, Lysin und Glutaminsäure isoliert. Auch aus dem Fibrin wurde ein Kyrin erhalten. *Ld.*

M. Siegfried. Über Kaseïnokyrin [3]). — Auch aus dem Fibrin und dem Kaseïn lassen sich dem Glutokyrin [4]) ähnliche Verbb. darstellen. Das aus dem Kaseïn dargestellte *Kaseïnokyrinsulfat* hat die Zus. $C_{23}H_{47}N_9O_8 . 3 H_2SO_4$. Bei der Spaltung wurden erhalten Arginin, Lysin und Glutaminsäure. Man kann sich das Mol. des Kaseïnokyrins aus 1 Mol. Arginin, 2 Moll. Lysin und 1 Mol. Glutaminsäure aufgebaut denken; die gefundene Menge der letzteren ist allerdings viel geringer. *Ld.*

K. A. H. Mörner. Brenztraubensäure unter den Spaltungsprodukten der Proteïnstoffe [5]). — *Brenztraubensäure* kann unter den Zersetzungsprodd. verschiedener Proteïnstoffe auftreten; sie scheint kein primäres Spaltungsprod. zu sein, und die Muttersubstanz dürfte nicht das Cystin sein. *Ld.*

K. A. H. Mörner. Zur Kenntnis der Spaltungsprodukte des Cystins [6]). — Als Zersetzungsprodd. des salzsauren *Cysteïns* in wäss. Lsg. bei 140° wurden nachgewiesen: α-Thiomilchsäure, vielleicht eine geringe Menge β-Thiomilchsäure, SH_2, NH_3 und Alanin. Die Befunde scheinen anzudeuten, daß in dem verarbeiteten Cystin sowohl β-Amino-α-thiomilchsäure, als α-Amino-β-thiomilchsäure gleichzeitig enthalten waren. Bei der Zers. wurden aus der letzteren H_2S und Alanin gebildet, aus der ersteren NH_3 und α-Thiomilchsäure; gleichzeitig dürfte Cysteïn zu Cystin und Thiomilchsäure zu Disulfid oxydiert werden. *Ld.*

K. A. H. Mörner. Ist α-Thiomilchsäure ein unmittelbares Spaltungsprodukt der Proteïnstoffe? [7]). — Mörner kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse, daß die α-Thiomilchsäure nicht ein primäres Spaltungsprod. der Eiweißstoffe ist und daß die ganze Menge des schwärzenden S in den Proteïnstoffen der cystingebenden Gruppe angehört. *Ld.*

Albumine, Globuline, Nucleoalbumine, Phytoglobuline, Histone, Protamine. — Michael Cohn. Notiz zur Darstellung kristallinischer Eiweißstoffe [8]). — Es werden einige Beobachtungen mitgeteilt, welche bei der Darst. größerer Mengen von kristallisiertem *Ovalbumin* und *Serumalbumin* gemacht wurden und welche für das Gelingen der Darst. wichtig sind. *Ld.*

C. Laves in Hannover. Herstellung eines Eiweißpräparates aus Vogeleiern. [D. R.-P. Nr. 147184] [9]). — Man erhält ein lecithinreiches, eisenhaltiges Prod. durch kalte Extraktion der Dotter mit Aceton. *Oett.*

---

[1]) Ber. k. sächs. Ges. Wiss., math.-phys. Kl., 1904, S. 117—122; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 908. — [2]) JB. f. 1903, S. 1890. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **43**, 46—67. — [4]) Vgl. das voraufgehende Referat. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **42**, 121—131. — [6]) Daselbst, S. 349—364. — [7]) Daselbst, S. 365—370. — [8]) Daselbst **43**, 41—43. — [9]) Patentbl. **25**, 89.

Emil Abderhalden, Peter Bergell und Theodor Dörpinghaus. Die Kohlenhydratgruppe des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins [1]). — *Serumglobulin* wurde durch Kochen mit BrH gespalten, unter den Prodd. fanden sich etwa 0,1 Proz. Glucose und ein dextrinartiger Körper, der bei der Hydrolyse Glucose gab. Die weiteren von Langstein [2]) erwähnten Verbb. wurden nicht gefunden. Es ist nicht erwiesen, daß ein Kohlenhydrat als primäres Spaltprod. des Serumglobulins vorliegt; vielmehr ist es wahrscheinlich, daß dasselbe eine vorgebildete Kohlenhydratgruppe nicht enthält. Es ist möglich, daß das Serumglobulin ein Gemenge von Eiweißkörpern ist, deren einer die Kohlenhydratgruppe trägt und in geringer Menge vorhanden ist. Kristallisiertes Serumalbumin zeigte fast ausnahmslos die Rk. nach Molisch. Durch wiederholtes Umkristallisieren wurden Präparate erhalten, welche diese Rk. nicht zeigten. Die Kristallisierbarkeit bei den Eiweißkörpern bietet also wenig Garantie bezüglich der Einheitlichkeit. Das aus dem Eieralbumin erhältliche Kohlenhydrat ist höchstwahrscheinlich gewöhnliches Glucosamin. Da verschiedene Präparate von Ovalbumin sehr verschiedenen Kohlenhydratgehalt aufweisen, so ist es zweifelhaft, ob die Kohlenhydratgruppe demselben zukommt. *Ld.*

L. Langstein. Die Kohlenhydratgruppe des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins [3]). — Langstein macht einige Bemerkungen zu der Arbeit von Abderhalden, Bergell und Dörpinghaus [4]); er berichtigt zunächst, daß er das *Glucosamin* aus *Eieralbumin* nicht als ein Isomeres des bekannten Glucosamins angesprochen habe. Seine Befunde bezüglich des Serumalbumins wären vielleicht so zu erklären, daß seinem Präparat geringe Mengen von den nicht koagulablen Eiweißkörpern des Blutes beigemischt waren, die Glucosamin liefern. Übrigens ist er zur Überzeugung gekommen, daß sich das Glucosamin am Aufbau des kristallisierten *Serumalbumins* beteiligt. Bezüglich des *Blutglobulins* kam es Langstein zunächst nur darauf an, zu zeigen, daß die nachgewiesene Glucose nicht von beigemengten Substanzen nicht eiweißartiger Natur herrührt. Langstein ist der Meinung, daß die Resultate der Arbeit von Abderhalden, Bergell und Dörpinghaus eine willkommene Bestätigung seiner Resultate bilden. *Ld.*

A. Bellocq. Über Albumin [5]). — Eine vorsichtig bereitete Lsg. von frischem *Hühnereiweiß* in W. reagiert nicht alkalisch, gibt mit Kaliumoxalat einen Niederschlag. Die aus einem etwas älteren Ei bereitete Lsg. reagiert alkalisch, wird durch Kaliumoxalat, $BaCl_2$, sowie durch Magnesiamixtur nicht gefällt. *Ld.*

Konst. Kollo. Über das spezifische Gewicht von Eiweiß und Eisentannat [6]). — Vf. hat die D. beim *Eiweiß* unter A. bestimmt und 1,145 gefunden. Die bei *Eisentannat* bestimmte D. ergab 1,695. *Tr.*

F. Sengewitz. Über das spezifische Gewicht von Eiweiß und Eisentannat [7]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Kollo [8]) macht Vf.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 530—534. — [2]) JB. f. 1903, S. 1870. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 171—174. — [4]) Vgl. das vorausgehende Ref. — [5]) Ann. Chim. anal. appliq. 8, 450—451; Ref. Chem. Centr. 75, I, 678. — [6]) Pharm. Centr.-H. 45, 799—800. — [7]) Daselbst, S. 861. — [8]) Vgl. voranstehendes Referat.

darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung der D. das spez. Gew. der Auffüllfl. ohne Belang ist. Bei Eisentannat sei die angegebene Formel richtig, für Harneiweiß betrage die Zahl aber abgerundet 1,408. *Tr.*

E. Pollacci. Chemische Untersuchungen über das Eiweiß und den Eidotter und über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf nicht gekochte Eier [1]). — Sowohl das *Eiweiß* als der *Eidotter* verlieren beim Kochen mit W. einen Teil ihres S, sie werden dadurch schwerer verdaulich und weniger nahrhaft. Einw. von SH_2 auf ein ganzes Ei ergab wesentliche Veränderungen; nach dem Zerschlagen desselben erwies sich das Eiweiß grünlich gefärbt und stinkend, der Eidotter war von gebildetem FeS schwarz geworden. Zum Schluß werden die wichtigsten Unterschiede zwischen dem Eiweiß und dem Dotter zusammengestellt. *Ld.*

Léo Vignon und Louis Meunier. Über die analytischen Konstanten des Eigelbs der Gerberei und über eine offizielle Analysenmethode desselben [2]). — Die gefundenen Konstanten (Durchschnittszahlen) sind für Hühnerei (I) und Entenei (II):

	W.	Fett	Jodzahl des Fettes	Gehalt des Fettes an	
				H_3PO_4	Unverseifbarem
I	51 Proz.	32,5 Proz.	52,01 Proz.	2,33 Proz.	0,2 Proz.
II	44,87 „	38,87 „	37,36 „	1,91 „	2,7 „

Auf Grund ihrer Untersuchungen haben die Vff. eine Methode zur Analyse des *Eigelbs* des Handels ausgearbeitet. Zusatz von Pflanzenöl verrät sich durch Erhöhung der Jodzahl und Abnahme des P-Gehalts des Fettes, tierisches Fett wird meist den Gehalt an Unverseifbarem steigern, ebenso Mineralöl und Wollfett. *Ld.*

M. Wintgen. Über die Veränderungen von Eikonserven beim Altern [3]). — Der Wassergehalt geht während des Lagerns zurück, Lecithinphosphorsäure und Ätherextrakt gehen auch etwas zurück, beim Fett zeigt sich Zunahme der Säurezahl, mit der Fettzersetzung wird dessen Jodzahl kleiner. *Ld.*

Iván Rözsenyi. Über Kalkeier [4]). — Bei längerem Aufbewahren der *Eier* in Kalkmilch nehmen das Gewicht, das spez. Gew., der Eiweiß- und Aschengehalt ab, dagegen der Kalkgehalt der Asche zu. *Ld.*

Bauer u. Co. in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Kaseïn- und anderen Eiweißpräparaten. [D. R.-P. Nr. 152380] [5]). — Bei dem in den Patenten Nr. 98177, 99092, 99093 und 99094 [6]) beschriebenen Verfahren zur Darst. von *Kaseïn-* und *Eiweißpräparaten* können an Stelle der Salze der Glycerinphosphorsäure auch die Salze der fettsäuresubstituierten Glycerinphosphorsäuren (wie der Mono- und Distearylglycerinphosphorsäuren, der Mono- und Dipalmityl- oder der Mono- und Dioleylglycerinphosphorsäuren) verwendet werden, wodurch in kaltem W.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 34, I, 278—286. — [2]) Collegium 1904, S. 325—332, 335—337; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1669—1670. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 529—535. — [4]) Chemikerzeit. 28, 620—621. — [5]) Patentbl. 25, 1112. — [6]) JB. f. 1898, S. 2653.

wl. und geschmacklose Präparate erhalten werden. — Einem weiteren Patent [1]) derselben Firma zufolge können beim Verfahren des Hauptpatentes die Glycerinphosphorsäure oder deren Salze auch durch die Salze der Mannitphosphorsäure, Dulcitphosphorsäure und Sorbitphosphorsäure ersetzt werden. *Sd.*

W. v. Moraczewski. Über den Schwefelgehalt der Verdauungsprodukte des Kaseïns [2]). — Der Gehalt des *Paranucleïns* an S ist so gut wie konstant und von der Verdauungsdauer unabhängig. Während der Verdauung geht ein Teil des S verloren, und zwar wächst die Menge des verlorenen S mit der Intensität der Verdauung. *Ld.*

Zd. H. Skraup. Über die Hydrolyse des Kaseïns durch Salzsäure [3]). — Durch hydrolytische Zerlegung des *Kaseïns* erhielt Skraup folgende bisher nicht beobachtete Spaltungsprodd. aus der Reihe der Diamidodicarbonsäuren und der Aminooxypolycarbonsäuren: *Diamidoglutarsäure*, $C_5H_{12}O_4N_2$, *Diamidoadipinsäure*, $C_6H_{14}O_4N_2$, *Aminooxybernsteinsäure*, $C_4H_7O_5N$, *Dioxydiaminokorksäure*, $C_8H_{16}N_2O_6$, eine dreibasische Säure, $C_9H_{16}N_2O_6$, für welche der Name *Kaseansäure* vorgeschlagen wird, eine Säure, $C_{12}H_{16}N_2O_5$, *Kaseïnsäure* genannt, welche in 2 Modifikationen auftritt; die eine ist rechtsdrehend, die andere inaktiv. *Ld.*

Emil Fischer und Emil Abderhalden. Notizen über Hydrolyse von Proteïnstoffen [4]). — Aus dem bei der Hydrolyse des *Kaseïns* gewonnenen Rohtyrosin wurden bei dessen Reinigung Lysin und eine *Diaminotrioxydodecansäure* abgeschieden, welche von Skraups [5]) Kaseïnsäure wahrscheinlich verschieden ist. Unter den Spaltungsprodd. der Gelatine wurde nun auch das *Serin* nachgewiesen. *Ld.*

Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer in Harburg a. Elbe. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kaseïn. [D. R.-P. Nr. 147994] [6]). — Um getrocknetes Kaseïn plastisch zu machen, wird es vor dem Pressen anstatt mit Wasser, mit geringen Mengen einer passenden Säure, z. B. Essigsäure, behandelt. *Oett.*

Paul Horn in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse. [D. R.-P. Nr. 153228] [7]). — Man erhält eine *hornartige Masse*, wenn man Kaseïn mit Alkalilauge und einer dem Alkali mindestens gleichen Menge Schwefel in Lsg. bringt, diese stark eindampft und den Rückstand trocknet. *Sd.*

M. Siegfeld. Galalith [8]). — Unter diesem Namen kommt ein aus Kaseïn durch Pressen und Behandeln mit Formaldehyd hergestelltes Präparat in den Handel, das als Ersatz für Horn, Elfenbein, Schildpatt usw. dienen soll; es kann durch Zusätze verschieden gefärbt werden. D. = 1,3, N-Gehalt 11,6 Proz., Aschengehalt 6,69 Proz. Galalith ist geruchlos, elastisch, leicht zu bearbeiten, nicht feuergefährlich, gegen W. und indifferente Fll. sehr widerstandsfähig. *Ld.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 152450; Patentbl. 25, 1112. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 489—499. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 274—296; Ber. 37, 1596—1597; Wien. Akad. Ber. 113, 263—286. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 540—544. — [5]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [6]) Patentbl. 25, 215. — [7]) Daselbst, S. 1286. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1904, S. 1816—1817.

Karl Hassak. Galalith und Celluloid [1]). — *Galalith* wird durch Behandeln von aus Magermilch durch Lab gefälltem Quark mit Formaldehyd dargestellt. Es werden dadurch Prodd. von hornartiger Beschaffenheit erhalten. Es werden Eigenschaften und Anwendungen des Galaliths im Vergleich mit dem Celluloid besprochen. *Ld.*

L. Hugounenq. Über ein Albumin aus Fischeiern und über die vergleichende Chemie geschlechtlicher Produkte derselben Spezies [2]). — Aus den Ovarien des Herings wurde ein Eiweißkörper dargestellt, welcher *Clupeovin* genannt wird. Die Elementaranalyse ergab: C 53,68, H 7,38, N 14,64, S 0,4, O 23,9 Proz. Bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 resultierten: Arginin 2,7, Lysin 2,0, Histidin 0,4, Tyrosin 1,0, Leucin 21,2, verschiedene Amidosäuren 50,7, Huminstoffe 22 Proz. Das Heringsei enthält demnach einen komplizierten, schwach sauren Eiweißkörper, der zahlreiche Amidosäuren und nur wenig Hexonbasen liefert, dagegen enthält das Heringssperma ein Protamin, einen relativ einfachen Eiweißkörper, dessen Hauptspaltungsprod. Arginin ist. *Ld.*

Carl Th. Mörner. Percaglobulin, ein charakteristischer Eiweißkörper aus dem Ovarium des Barsches [3]). — Mörner hat aus dem Saft des Ovariums des Barsches (Perca fluviatilis L.) einen den Globulinen angehörenden Eiweißkörper abgeschieden, den er *Percaglobulin* nennt. Dieses ist charakterisiert durch seinen adstringierenden Geschmack, seine Fällbarkeit durch $^3/_4\,^0/_0$ige ClH, seinen hohen S-Gehalt und durch die Eigenschaft, gewisse Glucoproteïde und Polysaccharide zu fällen und durch sie gefällt zu werden. Durch andauernde Wirkung von W. bei relativem Salzmangel geht das Percaglobulin in das unl. *Percaglobulan* über. Durch Einw. von Säure und Alkali verliert das Percaglobulin den adstringierenden Geschmack und die anderen charakteristischen Eigenschaften; es erfolgt dabei keine Spaltung, sondern mol. Veränderung. *Ld.*

J. Galimard. Über ein Albumin aus Froscheiern [4]). — Aus den Froscheiern wurde ein komplexes, schwach saures Albumin, *Ranovin* genannt, dargestellt, das dem Clupeovin und den Vitellinen der Vogeleier nahe steht. Zus.: C = 53,61, H = 7,79, N = 15,32, S Spuren, O = 24,27 Proz. Die Spaltung mit verd. H_2SO_4 lieferte: Arginin 1,06, Lysin 0,29, Histidin 1,14, Tyrosin 1,03, Leucin 13,20, verschiedene Amidosäuren und Huminstoffe 73,28 Proz. *Ld.*

Thomas L. Osborne und Isaak F. Harris. Spezifische Drehung einiger vegetabilischer Proteïne [5]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [6]). *Ld.*

Thomas Osborne und Isaak F. Harris. Über die Grenzen der Fällung mit Ammoniumsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen [7]). — Die kristallinischen *Globuline* des *Kürbissamens*, *Leinsamens* und der *Ricinusbohne* sind einander so ähnlich, daß sie für dasselbe Proteïn angesehen werden, diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf ihr Verhalten gegen Ammoniumsulfat. Das Globulin des Baumwollsamens hat andere

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 7, 341—346; Ref. Chem. Centr. 75, II, 866. — [2]) Compt. rend. 138, 1062—1064; J. Pharm. Chim. [6] 19, 521—523. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 40, 429—464. — [4]) Compt. rend. 138, 1354—1355. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 372—376. — [6]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1873. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 378—382; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1873.

Fällungsgrenzen als das Edestin, das Globulin der Haselnuß hat andere Fällungsgrenzen als das Globulin der englischen Walnuß; dagegen stimmt mit dem letzteren das Globulin der amerikanischen schwarzen Walnuß überein. Excelsin und Amandin haben dieselben Fällungsgrenzen, Leguminpräparate aus verschiedenen Samen, die sich sonst gleich verhalten, haben dieselben Fällungsgrenzen. Das Proteïn der gelben Lupine läßt sich durch Ammoniumsulfat in 2 verschiedene Fraktionen trennen, die verschieden l. sind, das Globulin der blauen Lupine ist der weniger l. Fraktion nahezu gleich. Phaseolin ist in starken Ammoniumsulfatlsgg. löslicher als jedes bisher geprüfte Proteïn. *Ld.*

Thomas L. Osborne und Isaak F. Harris. Anwendung von Molischs Reaktion auf vegetabilische Proteïne [1]). — Von 24 untersuchten Proteïnen gaben mehrere mit Molischs Reagens keine Rk., eine größere Anzahl nur schwache Rk., die mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit einer geringen Verunreinigung mit Kohlenhydrat beigemessen werden muß; der Rest gab positive Rk., aus der man auf eine Kohlenhydratgruppe schließen kann. Außer dem Ovalbumin lieferte keines der untersuchten Proteïne beim Kochen mit HCl Furfurol. Sehr geringe Mengen von Kohlenhydrat, wie sie leicht als Verunreinigung pflanzlicher Proteïne vorkommen können, geben eine starke Molischsche Rk. Ein Schluß auf die Anwesenheit einer Kohlenhydratgruppe im Mol. aus dem Eintreten der genannten Rk. allein ist nicht zulässig, es muß noch nachgewiesen werden, daß mehr als unbedeutende Menger Kohlenhydrat anwesend sind. *Ld.*

L. Beulaygue. Methode zur Bestimmung der pflanzlichen Eiweißkörper [2]). — Da dem Vf. die gebräuchlichen Methoden bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen nicht genügten, hat er eine neue ausgearbeitet, welche umfaßt: Die Bestimmung des Gesamt-N, des Gesamt-Eiweiß-N, des in W. unl. Eiweiß-N, des in W. l. Eiweiß-N, des gesamten nicht verdaulichen Eiweiß-N, des Nucleïn-N, des Lecithin-N und des Amid-N. *Ld.*

D. Prianischnikow. Über die Einwirkung von 4%iger Schwefelsäure auf das Legumin [3]). — 4%ige Schwefelsäure wirkt beim Kochen energisch auf *Legumin* ein und verwandelt es in durch Kupferhydroxyd nicht fällbare Verbb.; gegen Ende des Versuchs sind $^2/_3$ des N in Form von durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Verbb. vorhanden. Der N des NH_3 und der Hexonbasen nimmt beständig zu, ersterer bis $^1/_{10}$, letzterer bis $^2/_{10}$ des Gesamt-N. Die Peptone sind Übergangsprodd., anfangs ist ihre Menge groß, nach Erreichung eines Maximums nimmt sie rasch ab. Die Fällung durch Tannin bei Abwesenheit von Cu-Verbb. gibt eine richtigere Vorstellung von der Peptonmenge als die Fällung in Anwesenheit von Cu-Verbb. *Ld.*

Harry Snyder. Die Bestimmung des Gliadins im Weizenmehl mit dem Polariskop [4]). — Snyder empfiehlt, den Gliadingehalt des Weizenmehles in einem alkoh. Auszuge desselben polarimetrisch zu bestimmen. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 299—301. — [2]) Compt. rend. 138, 701—703. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 60, 27—40; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1528. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 263—266.

Julius Zink in Hamburg. Verfahren zur Gewinnung von Eiweiß aus Samen oder Preßrückständen der Ölindustrie, insbesondere aus Baumwollsamen. [D. R.-P. Nr. 148410][1]). — Die betreffenden Ausgangsmaterialien werden zunächst mit sehr verd. wäss. Lsgg. von Hydroxyden der Erdalkalien behandelt, hierauf mittels einer verd. Säure (Orthophosphorsäure) dem gereinigten Prod. die Eiweißstoffe entzogen und schließlich dieselben durch eine starke, Eiweiß schwer lösende Säure (HNO_3, H_2SO_4) gefällt. *Oett.*

Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland in Berlin. Verfahren zur Herstellung leicht verdaulicher Schlempen. [D. R.-P. Nr. 149538][2]). — Hält man die vergorene Maische nach beendeter Gärung in verschlossenen Gefäßen während 12 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von 30 bis 60°, so tritt die Peptose aus den Hefenzellen aus und bewirkt eine Auflösung der Eiweißstoffe der Maische. *Oett.*

Carlo Foá. Über die chemische Natur des Histons und der Proteïde, aus denen es gewonnen wird[3]). — Das *Histon* hat viele Rkk. mit dem Acidalbumin, den Albumosen und gewissen Peptonen gemein. Wahrscheinlich ist das Histon ein Verdauungsprod. eines Proteïns, das mit Nucleïn zu Nucleoproteïn verbunden ist und durch die HCl in eine dem Acidalbumin analoge Substanz übergeht; das Histon ist als künstliches Prod. anzusehen. Thymushiston lieferte bei der Pepsinverdauung Proteosen und Peptone. Aus dem Stroma kernloser roter Blutkörperchen wurde Histon erhalten. Die Lokalisation der Proteïde in der Zelle ist noch nicht sicher bekannt. *Ld.*

Emil Abderhalden und P. Rona. Die Abbauprodukte des Thymushistons[4]). — Als Spaltungsprodd. des *Thymushistons* wurden nachgewiesen: Glycocoll, Alanin, Leucin, α-Pyrrolidincarbonsäure, Phenylalanin, Glutaminsäure, Tyrosin; wahrscheinlich entstehen auch Asparaginsäure und Cystin. Der Gehalt an Diaminosäuren stellt die Histone zwischen die gewöhnlichen Eiweißkörper und die Protamine, eine scharfe Grenze dürfte nicht vorhanden sein, es werden vielmehr Übergänge existieren. *Ld.*

A. Kossel und H. D. Dakin. Beiträge zum System der einfachsten Eiweißkörper[5]). — Bei der Fortsetzung der Untersuchungen über *Protamine*[6]) wurden *Salmin* und *Clupeïn* in bezug auf den bei der Spaltung die stickstoffärmeren Säuren liefernden Anteil untersucht. Nach allen Ergebnissen sind im Clupeïn nachgewiesen: Arginin, Aminovaleriansäure und Serin, wahrscheinlich auch α-Pyrrolidincarbonsäure. Aus den Karpfentestikeln wurden 2 verschiedene Eiweißstoffe abgeschieden, *α-Cyprinin* und *β-Cyprinin*; ersteres ist von den Protaminen und Histonen verschieden und lieferte bei der Spaltung Arginin, Lysin und Aminovaleriansäure, letzteres Arginin, Lysin und Tyrosin. *Ld.*

Emil Abderhalden. Die Monoaminosäuren des Salmins[7]). — Als Spaltungsprodd. des *Salmins*[8]) wies Abderhalden sicher nach: Alanin, Leucin und α-Pyrrolidincarbonsäure; wahrscheinlich sind auch

---

[1]) Patentbl. **25**, 270. — [2]) Daselbst, S. 561. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, I, 414—422. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 278—283. — [5]) Daselbst **40**, 565—571. — [6]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1880 u. 1882. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 55—58. — [8]) Vgl. das vorausgehende Referat.

Phenylalanin und Asparaginsäure vorhanden. Durch diesen Befund ist die Einheitlichkeit des Salmins vorausgesetzt, das Salmin gegen die gewöhnlichen Eiweißkörper nicht scharf abgegrenzt, es steht am Ende einer kontinuierlichen Reihe, deren anderes Ende durch die Seide gebildet wird. Den Übergang von den Protaminen zu den gewöhnlichen Eiweißkörpern dürften die Histone bilden. *Ld.*

A. Kossel und H. D. Dakin. Über Salmin und Clupeïn [1]). — Im Gegensatz zu E. Abderhaldens Angaben [2]) haben Kossel und Dakin unter den Spaltungsprodd. des *Salmins* weder Alanin noch Leucin aufgefunden. Dieses abweichende Ergebnis ist wahrscheinlich auf die Verschiedenheit der zu den Versuchen verwendeten Salminpräparate zurückzuführen. Auf Grund von quantitativen Bestimmungen der Spaltungsprodd. werden einige mögliche Formeln für das Salmin konstruiert. Unter den Spaltungsprodd. des *Clupeïns* wurden nun auch Alanin und Pyrrolidincarbonsäure aufgefunden. Das Clupeïn ist somit in seiner Zus. dem Salmin sehr ähnlich, stellt aber eine etwas reichhaltigere Kombination der Bruchteile des Eiweißmol. dar. *Ld.*

Nucleoproteïde, Hämoglobin, Blut. — Carlo Foá. Untersuchungen über die Nucleoproteïde und ihre Spaltungsprodukte [3]). — Das *Nucleoproteïd* von Bang, sowie das von Huiskamp lassen sich in einen unl. Nucleïnrückstand und in Histon trennen. Nucleoproteïde und Nucleohistone gehören in eine Gruppe, man sollte sie *Nucleohistone* benennen. *Ld.*

Ivar Bang. Chemische Untersuchung der lymphatischen Organe [4]). IV. Mitteilung [5]). — Aus neuen Analysen geht hervor, daß das eigentliche *nucleïnsaure Histon* je 1 Mol. Guanin und Adenin, dagegen das *native Nucleïnat* 2 Adenin auf 1 Guanin enthält. Es ist nun die Existenz der Adenylsäure dargetan. Wird Thymusnucleïnsäure zuerst mit 2%iger ClH und dann mit Ptyalin gespalten, so zeigt das Prod. deutliche Reduktion. Das *Histonnucleïnat* der *Gänseblutkörperchen* besteht nur aus Histon und Nucleïnsäure. Die Verhältnisse, unter denen sich Lymphdrüsenzellen, Thymuszellen und Gänseblutkörperchen auflösen, sind eine Funktion ihres Nucleïnats. *Ld.*

Katsuji Inouje. Über das Vorkommen einer Lävulinsäure bildenden Atomgruppe in Nucleïnsäuren [6]). — Katsuji Inouje hat nachgewiesen, daß die *Nucleïnsäuren* aus der Rindermilz, dem Stierhoden und aus den Spermatozoen des Hamo (Muraenoesox cinereus Forsk.) beim Erhitzen mit mäßig verd. H_2SO_4 *Lävulinsäure* liefern. P. A. Levene [7]) konnte unter den Spaltungsprodd. Lävulinsäure nicht nachweisen. *Ld.*

P. A. Levene. Darstellung und Analyse einiger Nucleïnsäuren [8]). VII. Mitteilung [9]). — Levene hat nun die Angabe von Inouje [10]), daß die Nucleïnsäure der Milz Lävulinsäure liefert, bestätigt, er hat auch

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 407—415. — [2]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. 13, I, 342—349. — [4]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 317—320. — [5]) Daselbst 4, 115, 333, 362; JB. f. 1903, S. 1875 ff. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 117—120. — [7]) Daselbst 37, 42 u. 39, 479 (1902). — [8]) Daselbst 43, 199—201. — [9]) Vgl. daselbst 39, 479; JB. f. 1903, S. 1877. — [10]) Vgl. das vorausgehende Referat.

aus den Nucleïnsäuren des Pankreas, des Hodens und des Hirns Lävulinsäure erhalten. *Ld.*

Richard Burian. Zur Kenntnis der Bindung der Purinbasen im Nucleïnsäuremolekül [1]). — *Nucleïnsäuren* reagieren nicht mit Diazokörpern; entweder sind die Purinbasen nicht ganz fertig vorgebildet in den Nucleïnsäuren oder sie sind so gebunden, daß der Imidwasserstoff bei 7 durch den Rest des Nucleïnsäuremol. ersetzt ist. Die zweite Möglichkeit ist die wahrscheinlichere, für dieselbe spricht auch der Umstand, daß siedende Natronlauge die Purinbasen der Nucleïnsäuren nur schwer abspaltet; dies erinnert an das Verhalten gewisser Phosphorsäureamide. Höchstwahrscheinlich besteht also in den Nucleïnsäuren eine direkte Bindung zwischen P und Purinbasen-N, und zwar muß es das N-Atom 7 der Purinbasen sein, das mit dem P verknüpft ist. *Ld.*

H. Steudel. Zur Kenntnis der Thymusnucleïnsäuren [2]). — *a-Nucleïnsäure* wurde mit JH bei Ggw. von phosphoriger Säure gespalten, die Prodd. wurden quantitativ bestimmt. Setzt man den N-Gehalt des Ausgangsmaterials = 100, so wurden hiervon, in Prozz. ausgedrückt, erhalten:

Im	Huminstickstoff	11,54	Proz.
„	Ammoniak	7,00	„
„	Guanin	3,61	„
„	Adenin	13,45	„
„	Xanthin	6,74	„
„	Hypoxanthin	5,20	„
„	Cytosin	11,45	„
„	Thymin und Uracil	15,88	„
		74,87	Proz.

Diese Zahlen werden wegen der Schwierigkeiten der quantitativen Durchführung des Versuches mit aller Reserve gegeben. Burian [3]) hat eine Rk. angegeben, durch die der Ort der Phosphorbindung an den Purinkern bewiesen sein soll. Thymin gibt dieselbe Rk., wiewohl hier gar kein N in der 7-Stellung vorhanden ist. *Ld.*

Richard Burian. Zur Frage der Bindung der Purinbasen im Nucleïnsäuremolekül [4]). — Burian wendet sich gegen Steudel [5]), der seine Schlüsse bezüglich der Bindung der Purinbasen im Nucleïnsäuremol. für nicht bindend hält, und schließt seine Ausführungen damit, daß, solange nicht der Beweis erbracht ist, daß ein Versagen der Diazork. bei Purinbasen auch noch durch andere Substitutionen als solche am N-At. 7 verursacht werden kann, seine Deduktionen ihre Richtigkeit behalten. *Ld.*

Carl Luca Alsberg. Nucleïnsäure [6]). — Die *Nucleïnsäure* aus dem Sperma der Quappe oder Aalraupe ist identisch mit der aus Lachsmilch. Durch 2%ige Schwefelsäure wird aus dem Kupfersalz 1 Mol. Purinbase entzogen, es bleibt *Heminucleïnsäure*, $C_{35}H_{51}O_{15}N_9 . 2\,P_2O_5 + 3\,H_2O$, die noch 1 Mol. Purinbase enthält; dieselbe wird aus der

---

[1]) Ber. 37, 708—712. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 165—170. — [3]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 297—298. — [5]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [6]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 51, 239—247; Ref. Chem. Centr. 75, II, 133—134.

schwach essigsauren Lsg. ihrer Alkalisalze durch ClH oder $CuCl_2$ nicht gefällt. Wie schon Schmiedeberg angibt, gibt die Nucleïnsäure bei Einw. von Säuren einen Teil der Purinbasen leicht, den Rest schwer ab, während die Zerstörung des Nucleotins gleichmäßig fortschreitet. Beim Kochen von nucleïnsaurem Kupfer mit Barytwasser entsteht die Ba-Verb. eines Körpers, $C_{47}H_{81}N_9O_{30} . 2 P_2O_5$, der ein Gemenge von Heminucleïnsäure und der Verb. $C_{12}H_{30}O_{15}$ ist; erfolgt die Erhitzung im überhitzten Wasserdampf, so entsteht das Baryumsalz des *Nucleotins*. *Ld.*

A. Schittenhelm und F. Schröter. Über die Spaltung der Hefenucleïnsäure durch Bakterien[1]). — Bei der Fortsetzung ihrer Untersuchungen[2]) mit Bact. coli wurden folgende Spaltungsprodd. nachgewiesen: Phosphorsäure, CO_2, $C_2H_5 . OH$, Ameisensäure, Oxalsäure, NH_3, ein Amin, Guanin, Adenin, Hypoxanthin und Xanthin. Wahrscheinlich entstehen auch Cytosin und Uracil. *Ld.*

Walter Jones. Über die Selbstverdauung von Nucleoproteïden[3]). — Die angestellten Versuche führen zu folgenden Schlußfolgerungen: Das *Nucleoproteïd* der *Thymusdrüse* liefert bei der Selbstverdauung Xanthin, wenig Hypoxanthin und Uracil, aber weder Guanin, noch Adenin, noch Thymin. Bei der Selbstverdauung der *Nebenniere* findet man Xanthin und Hypoxanthin, keine nennenswerten Mengen von Leucin. Die Selbstverdauung der Milz liefert Guanin, Hypoxanthin und Uracil. Diese Ergebnisse werden am besten so erklärt, daß die Enzyme die hydrolytische Wirkung kochender Säuren haben, überdies aber Entfernung von NH_2-Gruppen, Oxydation und Aufspaltung von CO_2 veranlassen können. Diese drei Wirkungen werden von den gewöhnlichen Fäulnisbakterien ausgeübt. *Ld.*

P. A. Levene und L. B. Stookey. Notiz über das Pankreasnucleoproteïd[4]). — Aus dem *Pankreasnucleoproteïd* wurden durch Spaltung Thymin und Uracil erhalten; man muß also annehmen, daß dasselbe ein Derivat einer komplizierten Nucleïnsäure ist. *Ld.*

J. Wohlgemuth. Zur Hydrolyse des Leberproteïds[5]). — Unter den Spaltungsprodd. des Nucleoproteïds der Leber werden *Oxydiaminosebacinsäure* und *Oxyaminokorksäure* aufgefunden. *Ld.*

J. Wohlgemuth. Über das Nucleoproteïd der Leber[6]). II. Mitteilung[7]). — Bei der Spaltung der Nucleïnsäure der Leber wurden aus 100 g derselben erhalten: Xanthin 2,2526 g, Guanin 2,5402 g, Adenin 1,9051 g, Hypoxanthin 1,7875 g. Die *Lebernucleïnsäure* ist also reicher an Guanin und Xanthin, ärmer an Adenin als die Thymusnucleïnsäure. *Ld.*

P. A. Levene. Die Autolyse tierischer Organe[8]). — In den Endprodd. der *Hodenautolyse* wurden gefunden: Tyrosin, Alanin, Leucin, Aminobuttersäure, Aminovaleriansäure, α-Prolin, Phenylalanin, Aspa-

---

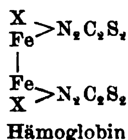
[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 284—292. — [2]) JB. f. 1903, S. 1879. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 35—54. — [4]) Daselbst 41, 404—406. — [5]) Ber. 37, 4362—4364. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 519—523. — [7]) Vgl. daselbst 37, 475; JB. f. 1903, S. 1877. — [8]) Amer. Journ. of Physiology 11, 437—447; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1419; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1877.

raginsäure, Glutaminsäure, Hypoxanthin. Die Autolyse der Milz führte zu denselben Prodd. *Ld.*

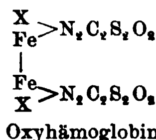
J. Mochizuki und Y. Kotake. Über die Autolyse der Stierhoden[1]). — Unter den Prodd. der Autolyse des Stierhodens wurden aufgefunden: NH_3, Guanin (?), Hypoxanthin, Xanthin, Thymin, Lysin und Cholin. *Ld.*

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans in Frankfurt a. M. Verfahren zur Abscheidung von Eiweiß aus Hefeextrakt. [D. R.-P. Nr. 151 561][2]). — Die bis auf 70 bis 80 Proz. Trockengehalt eingedampfte Hefeextraktlsg. wird mit W. verd., bis sie 15 bis 25 Proz. Trockensubstanz enthält, und dann mit dem halben Gewicht der Trockensubstanz Kochsalz gekocht. Der entstandene Eiweißniederschlag wird abfiltriert. *Oett.*

N. Tarugi. Über die angenommene Existenz des Schwefelcyaneisens und die wahrscheinliche Konstitution des Hämoglobins des Blutes[3]). — Den Einwendungen von Vitali[4]) gegenüber hebt Tarugi hervor, daß er reine Reagenzien verwendet habe, daß übrigens eine Verunreinigung mit Eisen belanglos sei. Die freie Rhodansäure gibt die Rk. von Van Deen nicht. Die bei der Rk. von Eisenchlorid auf Rhodanate entstehende Rotfärbung rührt von einer *Peroxysulfocyansäure* her, deren Eisensalz entsteht; sowohl die freie Säure, als ihre sauren Salze sind rot gefärbt. Verd. Lsgg. der freien Säuren entfärben sich beim Erwärmen unter Sauerstoffabspaltung, dagegen nimmt die Färbung konz. Lsgg. beim Erwärmen zu. Die Peroxysulfocyansäure wurde in äth. Lsg. erhalten durch Oxydation der Rhodanide mit Salpetersäure, sowie mit Chromsäure; durch reduzierende Substanzen wurde die äth. Lsg. der Säure entfärbt. Der Unterschied zwischen *Hämoglobin* und *Oxyhämoglobin* soll nach Tarugi in der Sulfocyangruppe bestehen:



Hämoglobin



Oxyhämoglobin *Ld.*

P. P. Laidlaw. Einige Beobachtungen über Blutfarbstoffe[5]). — Die Festigkeit der Fe-Bindung im *Blutfarbstoff* hängt offenbar mit dessen O-Gehalt zusammen, wahrscheinlich ist der O mit dem Fe direkt verbunden und der Hämatoporphyrinkomplex im Hämoglobin direkt enthalten. Es gelang, aus Hämatoporphyrin und Fe direkt *Hämin* darzustellen, das Prod. erwies sich identisch mit dem natürlichen *Hämatin*. Die Darst. des Hämins gelingt nur, wenn das Hämoglobin möglichst unverändert ist, die Acetylgruppe scheint direkt an Stelle des Globins zu treten. *Turacin* enthält auch Hämatoporphyrin, an Stelle von Fe enthält es Cu. Aus Hämatoporphyrin und Cu wurde ein dem Turacin ähnlicher Körper erhalten; auch Co läßt sich in das Hämatoporphyrinmol. einführen. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 165—169. — [2]) Patentbl. 25, 924. — [3]) Gazz. chim. ital. 34, II, 326—348. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 2097. — [5]) Journ. of Physiology 31, 464—472; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1656.

Christian Bohr. Theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins [1]). — Die von Hüfner [2]) für *Hämoglobin*, *Oxyhämoglobin* und Sauerstoff gegebene Gleichgewichtsformel: $C_o = K \cdot C_r \frac{p\, a_t}{760}$ stimmt nach Bohr mit den experimentellen Ergebnissen nicht überein; dieser empfiehlt folgende Gleichung: $K \cdot C \cdot y^2 \left(1 + \frac{k}{x^2}\right) = x^2 (B - y) - yk$. In derselben bezeichnen y die Anzahl ccm O, die von 1 g Hämoglobin bei den Spannungen x gebunden wird, B das Maximum des von 1 g Hämoglobin zu bindenden O, C die Konz. an Hämoglobin, k und K sind Konstanten. Diese Formel stimmt mit den Experimenten, die an wäss. Hämoglobinlsgg. angestellt wurden, daraus folgt aber noch nicht, daß sie auch für das Blut gilt. *Ld.*

Christian Bohr. Die Sauerstoffaufnahme des gemeinen Blutfarbstoffes und des aus dem Blute dargestellten Hämoglobins [3]). — Der gemeine Blutfarbstoff, von Bohr *Hämochrom* genannt, bindet ebensoviel O wie das entsprechende Hämoglobin, wenn bei dessen Darst. eingreifende Mittel, speziell A., ausgeschlossen werden; bei niederen Drucken ist die O-Bindung des Hämoglobins geringer als die des Hämochroms; dieses Ergebnis wird, wie folgt, erklärt: Bei der Hämoglobindarst. ist der O bindende Anteil unverändert geblieben. Die Spannungskurve, deren Form auf der Bindungsweise des eisenhaltigen Anteils beruht, erleidet Veränderung, weil sich bei der Hämoglobindarst. die nicht eisenhaltigen Teile ändern; der Globingehalt verschiedener Hämoglobinpräparate ist verschieden. Das Hämochrom ist an Alkali gebunden, es ist daher wohl möglich, daß bei bestimmtem Alkaligehalt die Spannungskurve des Hämoglobins mit der des Blutes übereinstimmt. *Ld.*

Victor Henri. Theoretische Studie über die Dissoziation des Oxyhämoglobins. Wirkung der Konzentration und der Temperatur [4]). — Für die Dissoziation des *Oxyhämoglobins* hat man folgende Beziehung $h_o^m = K h_s^n p_o^s$; h_o, h_s und p_o bedeuten die Konzz. des Oxyhämoglobins, Hämoglobins und Sauerstoffs, K eine Konstante. Hüfner [5]) nimmt $m = n = s = 1$ an und findet K variabel; setzt man $m = 1$, $n = 2$, $s = 1$, so ergeben sich aus Hüfners Versuchen für K konstante Werte. Die Verbindungswärme des O mit dem red. Blut ist nach Berthelot 14800 cal.; daraus kann man die Änderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur berechnen. Die Dissoziationskonstante K ändert sich von 35 bis 37° um $^1/_6$ ihres Wertes; sie steigt für Kaltblüter bei Temperaturen von 7 bis 27° auf das 6fache. *Ld.*

A. Loewy. Dissoziationsspannung des Oxyhämoglobins im menschlichen Blute [6]). — Diese ist individuell verschieden, wie folgende Tabelle zeigt:

---

[1]) Centralbl. Physiol. **17**, 682—688; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 902. — [2]) JB. f. 1890, S. 2241. — [3]) Centralbl. Physiol. **17**, 688—691; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 902—903. — [4]) Compt. rend. **138**, 572—574. — [5]) JB. f. 1890, S. 2241. — [6]) Arch. f. Anat., Phys., physiol. Abt., **1904**, S. 231—247; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 135.

O-Spannung des Schüttelgases		Sauerstoffsättigung in Proz.		
Proz.	mm Hg	Maximum	Minimum	Mittel
1,260	8,96	—	—	33,94
2,771	19,70	65,25	41,11	52,76
3,620	25,74	76,37	49,17	63,68
4,616	32,82	79,05	56,26	71,09
5,599	39,81	88,97	63,28	76,11
6,298	44,78	87,08	61,65	73,99
9,265	65,87	—	—	93,70

Dieselben individuellen Verschiedenheiten zeigen sich beim Hundeblut. Die Dissoziation ist weit größer, als sie sich aus Hüfners Versuchen ergibt; die Werte stimmen mit Berts Zahlen fast vollkommen überein und liegen den Loewy-Zuntzschen sehr nahe. *Ld.*

Christian Bohr. Theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse der Kohlensäurebindung des Hämoglobins[1]). — Die Kohlensäureabsorption des *Hämoglobins* (y) bei verschiedenen Spannungen (x) wird durch folgende Gleichgewichtsformel ausgedrückt: $K_1 \frac{C}{\alpha B} y^2 = x(B - y)$. K_1 ist eine Konstante, α der Absorptionskoëffizient, C die Konz. des Hämoglobins, B die CO_2-Menge, welche 1 g Hämoglobin im Maximum zu binden vermag. *Ld.*

M. Uhlik. Heteromorphismus des Pferdebluthämoglobins[2]). — Das *Pferdebluthämoglobin* kristallisiert in rhombischen Prismen und in hexagonalen holoëdrischen Kristallen, und zwar in 6 seitigen Tafeln. Die ersteren erhält man stets aus frischem, die letzteren aus faulem Blute, das keine Spur Oxyhämoglobin enthält. Setzt man die Lsg. der hexagonalen Kristalle auf einer Glasplatte rascher Verdunstung aus, so entstehen die rhombischen Kristalle. Zur Konservierung der Hämoglobinkristalle werden dieselben rasch der Reihe nach mit 25%igem, 50%igem, 75%igem und absolutem A. sedimentiert, auf dem Objektträger getrocknet und in Harz gebettet. *Ld.*

H. Kunz-Krause. Zur Geschichte und Ausführung des mikroskopischen Blutnachweises nach L. Teichmann[3]). — Vf. gibt die Einzelheiten der Teichmannschen Entdeckung, die zu den sog. *Häminkristallen* führt. Diese Rk. führt zum Hämatinchlorhydrat, wenn man Blut mit NaCl und Eisessig erwärmt. An Stelle von NaCl kann man auch Alkalibromide bzw. Jodide benutzen und kommt dann zu Hämatinbromhydrat bzw. -Jodhydrat. *Tr.*

Dioscoride Vitali. Nochmals über die Van Deensche Reaktion[4]). — Auf Grund neuer Untersuchungen bekämpft Vitali die Einwendungen Tarugis[5]) gegen die Brauchbarkeit der Rk. von Van Deen zum Nachweise von Blutflecken und sieht in den Ergebnissen dieser Untersuchungen eine weitere Bestätigung des Wertes dieser Rk. *Ld.*

---

[1]) Centralbl. Physiol. **17**, 713—715; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1014. — [2]) Pflügers Arch. **104**, 64—88; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 709—710. — [3]) Pharm. Centr.-H. **45**, 257—258. — [4]) Boll. chim. farm. **43**, 81—90; Gazz. chim. ital. **34**, I, 348—358. — [5]) Gazz. chim. ital. **33**, II, 216; JB. f. 1903, S. 1887.

E. Riegler. Ein neues Reagens zum Nachweis der verschiedenen Blutfarbstoffe oder der Zersetzungsprodukte derselben [1]). — Zum Nachweis von *Blutfarbstoff* und dessen Zers.-Prodd. empfiehlt Riegler eine Lsg. von NaOH und Hydrazinsulfat in verd. A. als Reagens. Beim Behandeln von Blut, bluthaltigem Harn oder Blutflecken mit demselben erhält man eine purpurrote Lsg. von Hämochromogen, welche die beiden Absorptionsstreifen des Hämochromogens zeigt, beim Schütteln mit Luft grünlich wird und dann den Hämatinstreifen in alkalischer Lsg. zeigt. *Ld.*

William Küster und Karl Haas. Beiträge zur Kenntnis des Hämatins [2]). — Allem Anscheine nach ist das synthetisch dargestellte Imid der Methylpropylmaleïnsäure nicht identisch mit dem Imid, welches aus dem *Hämopyrrol* [3]) erhalten werden kann; möglicherweise ist letzteres Imid mit dem Methylisopropylmaleïnsäureimid oder mit dem Xeronsäureimid identisch. *Ld.*

William Küster. Über die nach verschiedenen Methoden hergestellten Hämine, das Dehydrochloridhämin und das Hämatin [4]). — Für das nach verschiedenen Methoden dargestellte *Hämin* finden sich in der Literatur 5 verschiedene Formeln, für das Hämin von Nencki und Sieber [5]) $C_{32}H_{31}O_3N_4ClFe$, für Schalfejeffs *Acethämin* $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$, für Mörners *β-Hämin* $C_{35}H_{35}O_4N_4ClFe$, für Cloëttas [6]) Präparat $C_{30}H_{35}O_3N_3ClFe$, für R. v. Zeyneks Präparat $C_{34}H_{34}O_4N_5ClFe$. Küster erbringt nun durch seine Untersuchung Beweise, daß die drei erstgenannten Hämine, sowie das nach Rosenfelds [7]) Methode dargestellte Präparat nach der Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ zusammengesetzt sind, und er schlägt vor, sie wieder Hämin zu nennen; es werden folgende Gründe angeführt: 1. Das durch eine erste Operation aus Blut gewonnene Hämin ist nicht unter allen Umständen rein, nur die Analysen von umkristallisiertem Hämatin kommen bei Aufstellung der Formel in Betracht. 2. Nenckis Hämin ist nicht umkristallisiert, die zahlreichen Analysen desselben zwingen also nicht zu obiger Formel. 3. Aus Oxyhämoglobin hergestelltes bromwasserstoffsaures Hämatin war nach der Formel $C_{34}H_{33}O_3N_4FeBr$ zusammengesetzt; beim Umkristallisieren scheint Äthylierung eingetreten zu sein. 4. Auch Mörners *β*-Hämin darf als $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ betrachtet werden, es läßt sich umkristallisieren, die Kristalle sind dem Acethämin ähnlich. 5. Durch Einw. von Anilin auf die Hämine verschiedener Darst. werden amorphe Prodd. erhalten, die um HCl ärmer sind. Dieses *Dehydrochloridhämin* ist in allen Fällen nach der Formel $C_{24}H_{32}O_4N_4Fe$ zusammengesetzt und kann wieder in Hämin übergeführt werden. Diese Überführung beweist, daß es nur *ein* Hämin gibt und daß die Unterschiede auf äußere Bedingungen, z. B. die Lösungsmittel, zurückzuführen sind. 6. Das aus Hämin durch Einw. alkalischer Laugen erhaltene *Hämatin* hat die Formel $C_{34}H_{34}O_5N_4Fe$; Cl ist durch OH ersetzt; manche Präparate enthalten möglicherweise Dehydrohämatin und geben dann bei

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 539—544. — [2]) Ber. 37, 2470—2473. — [3]) Chem. Centr. 72, I, 1202. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 40, 391—423. — [5]) JB. f. 1888, S. 2413. — [6]) JB. f. 1895, S. 2665. — [7]) JB. f. 1897, S. 2773.

der Analyse zu viel C. Eine Rückverwandlung von Hämatin in Hämin ist nicht möglich. *Ld.*

William Küster. Über die Einwirkung von siedendem Anilin auf Hämin[1]). — Bei Zimmertemperatur spaltet Anilin aus dem *Hämin* nur ClH ab, sd. Anilin bewirkt Eintritt von Anilinresten in das Häminmol. Es scheint zuerst eine acetonunl. Verb. $C_{68}H_{52}O_4N_8Fe$ zu entstehen, aus der sich durch Eintritt von weiteren Anilinresten unter Austritt von NH_3 die acetonunl. Prodd. $C_{70}H_{65}O_5N_9Fe$ und $C_{82}H_{79}O_5N_{11}Fe$ bilden. Da diese in Natronlauge unl. sind, muß man annehmen, daß das OH des Hämins an der Rk. beteiligt ist. *Ld.*

K. A. H. Mörner. Einige Worte über das β-Hämin[2]). — Unter Berücksichtigung der von W. Küster[3]) vorgebrachten Begründung dafür, daß es nur ein *Hämin* gibt, hält es Mörner für berechtigt, den Namen β-Hämin fallen zu lassen und die nach seiner Methode dargestellten Häminkristalle als mit der Formel $C_{34}H_{33}N_4FeO_4Cl$ übereinstimmend aufzufassen. Mörners Methode ist ergiebig, billig, wenig mühevoll und liefert ein sehr reines Präparat. *Ld.*

J. Hetper und L. Marchlewski. Untersuchungen über den Blutfarbstoff[4]). — Versuche ergaben, daß das nach Mörners[5]) Grundidee dargestellte *Hämin* nicht ganz frei von Äthoxyl erhalten wird, daß dasselbe aber nicht ohne weiteres als Monoäthyläther des Acethämins angesprochen werden darf, es scheinen sich vielmehr Mischungen verschiedener Ätherifikationsstufen zu bilden, aus denen in einigen Fällen Acethämin isoliert wurde; dieses ist höchstwahrscheinlich das erste gefärbte Spaltungsprod. des Hämoglobins und sollte kurzweg Hämin genannt werden. *Ld.*

J. Hetper und L. Marchlewski. Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. Über die Formel des Hämins[6]). Zweite vorläufige Mitteilung[7]). — Die Frage, ob das Essigsäureradikal ein integrierender Bestandteil des *Acethämins* ist, kann trotz mancherlei Bemühungen nicht als erledigt betrachtet werden. Spielt die Essigsäure bei der Darst. des Hämins die Rolle eines synthetischen Agens, dann muß bei Anwendung einer anderen ähnlichen Säure ein vom Acethämin verschiedenes Acylhämin entstehen. Der Versuch hat nun gelehrt, daß bei Verwendung von Propionsäure ein Hämin erhalten wird, welches nach der Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ zusammengesetzt ist und dieselben physikalischen Eigenschaften hat wie das sog. Acethämin. *Ld.*

M. Henze. Zur Kenntnis des Hämocyanins. II. Mitteilung[8]). — *Hämocyanin* erfüllt nach den früheren Untersuchungen des Vfs.[9]) physiologisch dieselbe Funktion wie das *Hämoglobin*, weicht aber in chemischer Beziehung nicht unbedeutend von diesem ab. Es enthält Cu an Stelle von Fe, ist kein Proteïd, verhält sich wie ein Kupferalbuminat. Vf. stellte die Verteilung des N im Hämocyanin fest, indem er die Verb.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 40, 423—428. — [2]) Daselbst 41, 542—547. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 38—41. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 65—69; Krakauer Anz. d. Wiss. 1903, S. 795—798; 1904, S. 224—228. — [7]) Vgl. Bull. intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1903. — [8]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 290—298. — [9]) Daselbst 33, 370.

mit Säuren spaltete; bei der Spaltung entstehen Ammoniak, Huminsubstanzen, ferner wurden Histidin und Lysin gefunden; Arginin scheint unter den basischen Spaltungsprodd. zu fehlen; an Aminosäuren wurden Tyrosin und Leucin, ferner Glutaminsäure gefunden. Die Prüfung auf eine Kohlenhydratgruppe im Hämocyanin ergab ein negatives Resultat. *Schm.*

J. Zaleski. Über die Verbindungen des Mesoporphyrins mit Eisen und Mangan [1]). — Salzsaures *Mesoporphyrin* [2]) mit Ferroacetat in geeigneter Weise behandelt, liefert Kristalle, welche dem Hämin in Aussehen und Zus. ähnlich, aber nicht identisch sind. Zaleski hält diese Kristalle für hydrogenisiertes Hämin von der Zus. $C_{34}H_{36}O_4N_4ClFe$. Ersetzt man das Eisen durch Mangan, so erhält man die analoge Mn-Verb. *Ld.*

Rudolf Höber. Ionenpermeabilität bei Blutkörperchen [3]). — Die abweichenden Angaben über die Permeabilität der Plasmahaut der *Blutkörperchen* von Höber einerseits, von Koeppe und Hamburger andererseits sind durch die Verschiedenheit der Versuchsanordnungen zu erklären. Koeppes und Hamburgers Versuche wurden bei Ggw. von CO_2 ausgeführt; nun nehmen die Blutkörperchen durch CO_2 elektrische Eigenschaften an, die auf eine Permeabilität ihrer Plasmahaut für Anionen hinweisen. Die Herstellung der Permeabilität ist Sache der H-Ionen, ihr Angriffspunkt sind die anodischen Plasmahautkolloide. Eiweiß und Lecithin, die unter der Einw. kathodisch werden. Kationen, die auf anodische Kolloide ähnlich dem H wirken, verursachen keine Anionenpermeabilität; die Herstellung der letzteren ist ein reversibler Prozeß: Blutkörperchen, die durch CO_2 in 0,02%iger ClNa-Lsg. positiv geworden sind, werden nach Luftdurchleitung wieder negativ. Blut von Barbus fluviatilis gefriert bei — 0,558°. *Ld.*

P. Morawitz. Beiträge zur Kenntnis der Blutgerinnung [4]). — Bei der Fortsetzung der Untersuchungen [5]) über Blutgerinnung stellte sich heraus, daß eine Vorstufe des Fibrinfermentes durch eine in sämtlichen Geweben enthaltene Kinase bei Ggw. von Ca-Salzen aktiviert werden kann. Diese Vorstufe des Fermentes wird als *Thrombogen* bezeichnet, die Kinase als *Thrombokinase*. In blutfreien Organen fehlt das Thrombogen völlig. *Ld.*

Benjamin Moore und Herbert E. Roaf. Über gewisse physikalische und chemische Eigenschaften von Chloroformlösungen in Wasser, Salzlösung, Serum und Hämoglobin. Ein Beitrag zur Chemie der Anästhesie. Mitgeteilt von C. S. Sherrington [6]). — Aus den angestellten Versuchen wird geschlossen, daß das Chlf. mit den Proteïden unbeständige chemische Verbb. oder physikalische Aggregationen bildet und daß es in diesem Zustande in das Blut gelangt. Wahrscheinlich bildet das Chlf. auch mit dem Zellprotoplasma ähnliche Verbb., worauf die Anästhesie beruht. Diese Verbb. bestehen nur so lange, als der

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 11—17. — [2]) Daselbst 37, 54. — [3]) Pflügers Arch. 102, 196—205; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1577—1578. — [4]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 133—141. — [5]) Vgl. daselbst 4, 381. JB. f. 1903, S. 1911. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 382—412.

Druck des Anästhetikums in der Lsg. erhalten bleibt; sie entstehen nicht nur mit dem Hämoglobin, sondern auch mit den Eiweißstoffen des Serums, die O-Bindung des ersteren wird dadurch nicht geändert. Die Annahme der Bildung der genannten Chlf.-Verbb. wird folgendermaßen begründet: Chlf. ist leichter l. in Serum und Hämoglobinlsg. als in Salzlsg. oder W. Selbst in verd. Lsgg. ist bei gleichem Druck der Chlf.-Gehalt in Serum oder Hämoglobinlsg. viel größer als in W. oder Salzlsg. Die Druck- und Konz.-Kurven für beide Arten der Lsgg. sind verschieden. Im Serum und in Hämoglobinlsg. erzeugt Chlf. Trübung und Fällung je nach der Temperatur und Konz. Aus einer mit Chlf. beladenen Luft nehmen Serum oder Hämoglobinlsg. viel mehr Chlf. auf als W. oder Salzlsg. *Ld.*

A. D. Waller. Über das physikalische Verhalten des Chloroforms im Blute [1]). — Waller ist bezüglich des Verhaltens des Chlf. zum Blute zu gleichen Resultaten gelangt wie Moore und Roaf [2]). *Ld.*

Oskar Adler und Rudolf Adler. Über das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegenüber Blut mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut [3]). — Eine größere Anzahl von Amidokörpern, Phenolen, aromatischen Säuren, Verbb. der Diphenyl- und Naphtalingruppe, sowie leicht oxydabler Leukobasen wurde auf ihr Verhalten gegen Blut bei Zusatz von H_2O_2 untersucht. Zum Blutnachweise eignen sich am besten die Gruppe des Malachitgrüns und die Rosanilinderivate. Für den Blutnachweis in W., Harn und Faeces werden am Schlusse praktische Vorschriften gegeben. *Ld.*

Franz Müller. Die Ferricyanidmethode zur Bestimmung des Sauerstoffes im Blut ohne Blutgaspumpe [4]). — Die Beobachtung, daß Ferricyankalium bei der Einw. auf Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin O bzw. CO frei macht, hat Haldane zur Bestimmung der maximalen Sauerstoffkapazität des Blutes verwertet. Müller hat einen App. konstruiert, der nicht nur ungerinnbar gemachtes, sondern auch frisches Blut von jeder beliebigen Sauerstoffsättigung zu untersuchen gestattet. Das Blut wird durch NH_3 lackfarben gemacht, dann mit Ferricyankalium versetzt, geschüttelt und der O bzw. das CO gemessen. Die so für O erhaltenen Zahlen stimmen in der Regel mit den durch Auspumpen gewonnenen überein, bleiben aber manchmal um 10 Proz. zurück; dies dürfte mit der durch leicht oxydable Verbb. bedingten Sauerstoffzehrung zusammenhängen. Frisches arterielles Blut ergab eine O-Sättigung, welche, mit der beim Schütteln mit Luft erzielten verglichen, 91,1 bis 95,8 Proz. betrug. *Ld.*

Rudolf Höber. Über die Hydroxylionen des Blutes [5]). II. Mitteilung [6]). — Bei der früher angewendeten elektrochemischen Methode wurde nur H durch das Blut geleitet und dadurch Veränderung des Hydroxylionengehaltes durch Entfernung von CO_2 bewirkt; um diesen Fehler zu vermeiden, wurden nun H und CO_2 gleichzeitig durchgeleitet. Untersucht man die EMK von Ketten des Typus $H_2 + CO_2 | HCl |$

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 74, 55—59. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 59—67. — [4]) Pflügers Arch. 103, 541—580; Ref. Chem. Centr. 75, II, 670—671. — [5]) Pflügers Arch. 99, 572—593; Ref. Chem. Centr. 75, I, 47. — [6]) Pflügers Arch. 81, 522 (1900).

defibriniertes Säugetierblut | $H_2 + CO_2$ bei wechselndem Verhältnis von H_2 und CO_2, so ergibt die Rechnung folgende Werte für den Hydroxylionengehalt des Blutes: bei 0 atm. CO_2-Druck ungefähr $40 . 10^{-7}$, bei 0,6 atm. $0,2 . 10^{-7}$, bei physiologischen Drucken, also 0,028 bis 0,054 atm. 2 — $0,7 . 10^{-7}$ g-Ion. Der OH-Gehalt des defibrinierten Rinderblutes sinkt demnach mit Steigerung der CO_2-Spannung. Da der OH-Gehalt in reinem W. etwa $0,8 . 10^{-7}$ ist, so ist das defibrinierte Rinderblut bei physiologischem CO_2-Gehalt annähernd neutral. Der OH-Gehalt des Blutes vom Hund, Hammel, Schwein und Kaninchen stimmt ziemlich genau mit dem des Rinderblutes überein. Der OH-Gehalt in defibriniertem Blut von der CO_2-Spannung des arteriellen Blutes ist bis doppelt so groß wie der Gehalt bei der Spannung des venösen. Ungeronnenes Blut hat dieselbe Rk. wie defibriniertes. Blut enthält etwas mehr OH-Ionen als Serum von der gleichen CO_2-Spannung, die Differenz dürfte durch Austausch von HCO_3- und Cl-Ionen entstehen. *Ld.*

Arthur Dare. Eine neue Methode zur Bestimmung der Basizität des Blutes[1]). — Die Oxyhämoglobinabsorptionslinien im Blutspektrum verschwinden, wenn das Blut durch Säurezusatz den neutralen Punkt erreicht; darauf wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Basizität des Blutes gegründet. Es wird ein App., Hämoalkalimeter genannt, benutzt. In demselben wird eine in der Kapillarpipette abgemessene Blutmenge mit W. verd., dann $^1/_{200}$ n-Weinsäurelsg. zugesetzt, bis die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden. *Ld.*

S. Salaskin und Z. Pupkin. Zur Blutalkalescenzbestimmung[2]). — Die Methode von Kowalevsky und Salaskin[3]) zur Bestimmung der potentiellen Alkalescenz oder des Säurebindungsvermögens wurde von Salaskin und Pupkin weiter ausgearbeitet. Es wurden vor allem die Fehlerquellen ermittelt; der Gang der Analyse ist nun folgender: 10 ccm Blut oder Serum, mit 0,5 bis 1 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, werden im Vakuum bei 40° destilliert, die Vorlage enthält 10 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure; zurücktitriert wird mit $^1/_{20}$ n-Kalilauge. *Ld.*

Otto Folin. Über das von Salkowski und später von Salaskin benutzte Prinzip der Blutalkalescenzbestimmung[4]). — Folin hält auf Grund seiner Versuche das auf dem Prinzip von Salkowski beruhende Verfahren zur Bestimmung der Blutalkalescenz von Salaskin und Pupkin[5]) für unbrauchbar. *Ld.*

Adolf Jolles. Über die kolorimetrische Eisenbestimmung im Blute[6]). — Gegenüber dem Vorschlage von Oerum[7]), die Eisenbestimmung im Blute mit Meislings Universalkolorimeter vorzunehmen, behauptet Jolles, daß sämtliche über sein Ferrometer vorliegenden Nachprüfungen dessen Brauchbarkeit und Notwendigkeit für klinische Zwecke bestätigen. *Ld.*

A. Mouneyrat. Kommt im normalen Blute freies Glycerin vor?[8]) — Mouneyrat schließt aus seinen Untersuchungen, daß die Frage, ob

[1]) Amer. Journ. Pharm. **75**, 503—510; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 57—58. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **42**, 195—199. — [3]) Daselbst **35**, 553 (1902). — [4]) Daselbst **43**, 18—20. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 537—539. — [7]) Daselbst, S. 147. — [8]) Bull. soc. chim. **31**, 409—416.

das normale Blut *Glycerin* enthält, durch die Arbeiten von Nicloux[1]) nicht beantwortet ist. *Ld.*

Maurice Nicloux. Über das Glycerin als normalen Bestandteil des Blutes[2]). — Nicloux sucht die Einwendungen von Mouneyrat[3]) gegen seine Behauptung von dem Vorkommen des Glycerins im normalen Blute zu widerlegen. *Ld.*

Gustav v. Bergmann. Notiz über den Befund von Verbindungen im Blute, die mit Naphtalinsulfochlorid reagieren[4]). — v. Bergmann und Langstein[5]) haben die Möglichkeit erörtert, daß Aminosäuren im Blute nicht gefunden werden, weil sie in zu geringer Menge zirkulieren. Aus dem Blute eines Falles von akuter gelber Leberatrophie und aus dem Blute von Hunden wurden mittels Naphtalinsulfochlorid Verbb. erhalten, die noch näher zu charakterisieren sind. *Ld.*

Emil Abderhalden und Carl Oppenheimer. Über das Vorkommen von Albumosen im Blute[6]). — Embden und Knoop[7]), später Langstein[8]) haben im normalen Blute *Albumosen* bzw. Verbb. nachgewiesen, welche nach Entfernung der koagulablen Eiweißstoffe Biuretrk. geben. Nach den Untersuchungen von Abderhalden und Oppenheimer sind Albumosen auf keinen Fall zu den normalen Blutbestandteilen zu rechnen, mindestens nicht in einer Quantität von physiologischer Bedeutung. *Ld.*

Johann Lewinski. Beobachtungen über den Gehalt des Blutplasmas an Serumalbumin, Serumglobulin und Fibrinogen[9]). — Folgende Mittelwerte für 100 ccm Plasma wurden erhalten:

	Gesamteiweiß	Albumin	Serumglobulin	Fibrinogen
Hund	6,03	3,17	2,26	0,60 g
Mensch	7,26	4,01	2,83	0,42 g
Schaf	7,29	3,83	3,00	0,46 g
Pferd	8,04	2,80	4,79	0,45 g
Schwein	8,05	4,42	2,98	0,65 g

Die Schwankungen um die Mittelwerte sind sehr verschieden; das Blut jeder Tierart ist durch die Mengenverhältnisse seiner Eiweißstoffe charakterisiert. Beim Hund ist im Hungerzustand das Serumglobulin vermehrt, beim Übergang in den Ernährungszustand treten keine gleichförmigen Änderungen ein. *Ld.*

Glucoproteïde. — Gustaf von Holst. „Serosamucin", eine Mucinsubstanz in Ascitesflüssigkeit und Synovia[10]). — Aus Ascitesfl. und aus Synovia wurde durch Fällen mit Essigsäure eine Mucinsubstanz erhalten, welche mit Umbers *Serosamucin* identisch zu sein scheint. *Ld.*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1885. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 653—655. — [3]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [4]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 40—43. — [5]) Daselbst, S. 27. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. **42**, 155—156. — [7]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 120. — [8]) Daselbst, S. 373 (1902). — [9]) Pflügers Arch. **100**, 611—633; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 465—466. — [10]) Zeitschr. physiol. Chem. **43**, 145—155.

J. Otori. Die Spaltung des Pseudomucins durch starke, siedende Säuren [1]). — 100 Tle. *Pseudomucin* gaben bei der Spaltung mit Schwefelsäure:

Ammoniak	0,7517	Oxalsäure	0,1275
Guanidin	0,0393	Lävulinsäure	1,9710
Arginin	0,2875	Reduzierende Substanz als Zucker berechnet	0,7333
Lysin	2,6389	Unl. Huminsubstanz	6,0560
Tyrosin	1,0890		
Leucin	4,6770		

Ld.

J. Otori. Die Spaltung des Pseudomucins durch starke, siedende Säuren [2]). II. Mitteilung [3]). — Bei der Zers. des *Pseudomucins* mit HCl und $SnCl_2$ gaben 100 Tle.:

Ammoniak	3,2390	Asparaginsäure	Spur
Guanidin	0,0250	Valeriansäure?	0,7650
Arginin	0,7773	Ameisensäure	qualitativ
Lysin	2,5820	Essigsäure und Propionsäure als Essigsäure ber.	0,1610
Tyrosin	0,4422	Reduzierende Substanz als Traubenzucker ber.	0,4290
Leucin	4,4310	Huminsubstanz	7,0050
Glycocoll	0,1460		
Glutaminsäure	0,5945		

Lävulinsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind wahrscheinlich auf den zersetzten Kohlenhydratkomplex zurückzuführen. Die Spaltung mit ClH und $SnCl_2$ verläuft anders als die mit H_2SO_4. *Ld.*

J. Otori. Die Oxydation des Pseudomucins und Kaseïns mit Calciumpermanganat [4]). — Die Maximalausbeute an Guanidin beim *Pseudomucin* fällt mit der Abnahme, aber nicht mit dem Verschwinden der Biuretrk. zusammen. Die gefundenen Guanidinmengen, auf Arginin umgerechnet, geben viel mehr, als bei der Säurespaltung erhalten wird. Entweder ist ein Teil des Arginins im Pseudocumin fest verkettet, oder es existiert darin noch ein zweiter Guanidinkern. Von den übrigen Oxydationsprodd. wurde nur Ameisensäure identifiziert. Beim *Kaseïn* trifft das Verschwinden der Biuretrk. mit der Maximalausbeute an Guanidin zusammen. Von anderen Prodd. wurden erhalten: der Zickgrafsche Körper [5]), Oxaminsäure, Essigsäure. *Ld.*

E. R. Posner und William J. Gies. Bilden die Mucoide Verbindungen mit anderen Eiweißkörpern? [6]) — Schwach alkalische Lsg. von *Sehnenmucoid* wurde mit den Lsgg. von Eiweißkörpern gemengt, dann wurde angesäuert, der Niederschlag mit W. gewaschen, getrocknet und auf seinen N-Gehalt geprüft. Bei Anwesenheit von Säure bildet das Sehnenmucoid relativ unl. Verbb. mit Gelatine, Peptonen, Alkalialbuminaten, Acidalbumin, den Eiweißkörpern des wäss. Extraktes von Sehnen, Muskeln und den Eiweißkörpern des Blutserums und des Eiweiß. Die üblichen Mucoidbestimmungen müssen ungenaue Resultate geben, da leicht Eiweißmucoidverbb. mit erhalten werden. Diese Verbb. ähneln im Verhalten dem Mucoid. *Ld.*

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 453—460. — [2]) Daselbst 43, 74—85. — [3]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 86—92. — [5]) Daselbst 41, 259; JB. f. 1903, S. 1054. — [6]) Amer. Journ. of Physiology 11, 404—436; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1419.

E. R. Posner und William J. Gies. Verdaulichkeit von Bindegewebsmucoiden in Pepsinsalzsäure [1]). — *Bindegewebsmucoide* der Achillessehne, des Knorpels, Ligamentums und der Knochen sind in Pepsin-HCl verdaulich; die Verdauung verläuft langsam, und es bleibt stets ein Teil des Mucoids ungelöst. Unter den l. Prodd. findet man primäre und vorwiegend sekundäre Mucoproteosen, sowie Mucopeptone. Der unverdauliche Rest scheint hauptsächlich aus Verbb. von Eiweißkörpern und Glycothionsäure zu bestehen. Eine der Chondroitinschwefelsäure ähnliche Glucothionsäure wurde aus dem unl. Rückstand und aus den Proteosen isoliert. Bindegewebsmucoide werden auch leicht von Trypsin verdaut, dabei entstehen Tryptophan, Leucin und Tyrosin in großer Menge. *Ld.*

Christian Seifert und William J. Gies. Über die Verbreitung des Osseomucoids [2]). — Das *Osseomucoid* wurde in den Knochen vieler Säugetiere, Vögel, Reptilien und Fische gefunden und ist daher wahrscheinlich ein normaler Bestandteil aller Knochen. *Ld.*

Albuminoide. — K. Spiro. Über Lösung und Quellung von Kolloiden [3]). — Spiro untersuchte die Wirkung von OH- und H-Ionen, von kolloidaler Eisenoxydlsg. und von anderen Kolloiden auf die Quellung des *Leimes* in W.; es ergab sich, daß manche Substanzen die Quellung begünstigen, andere hemmen, noch andere nicht beeinflussen. Dabei gelten nicht ausschließlich osmotische Verhältnisse, sondern, da es sich um ein heterogenes System handelt, gilt der Verteilungssatz. Für das Bestehenbleiben kolloidaler Suspensionen ist die Ggw. gelöster Körper eine Bedingung, wobei gelöster und suspendierter Körper nicht dieselbe Substanz zu sein brauchen; dasselbe gilt für das Zustandekommen kolloidaler Suspensionen; nur so ist es zu verstehen, daß minimale Mengen von Elektrolyten zur Herstellung von Hydrosolen nötig sind. Wie es zu erklären ist, daß ein gelöstes Kolloid die Suspension begünstigt, ob dazu Potentialdifferenz oder Oberflächenspannung ausreicht, kann erst sicher gestellt werden, wenn die Natur der suspendierten Körperchen genauer bekannt ist. Wenn sich die Kolloide mit der Außenfl. durchtränkt haben, so wird ihr spez. Gew. von dem der Außenfl. so wenig different sein, daß eine haltbare Suspension möglich ist. Die Kolloide scheinen echte Lsgg. zu bilden, die nach verschiedenen Beobachtungen osmotisch wirksam sind. Ein Einteilungsprinzip, das eine scharfe Trennung zwischen Kolloiden und Kristalloiden im gegenwärtigen Sinne gestattet, gibt es nicht. *Ld.*

Wl. S. Sadikoff. Untersuchungen über tierische Leimstoffe [4]). III. Mitteilung [5]). — Es wurde das Verhalten verschiedener Leimstoffe bezüglich ihrer Löslichkeit in Salzlsgg., ferner das Verhalten gereinigter *Gelatine* gegen Kaliumnitrit- und Kaliumchloridlsgg., ferner die Einw. der Erhitzung auf die Salzlöslichkeit untersucht. *Ld.*

---

[1]) Amer. Journ. of Physiology 11, 330—350; Ref. Chem. Centr. 75, II, 999. — [2]) Amer. Journ. of Physiology 10, 146—148; Ref. Chem. Centr. 75, I, 48. — [3]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 276—290; vgl. JB. f. 1903, S. 1857. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 15—19. — [5]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1889.

G. Zickgraf. Die Oxydation des Leimes mit Permanganaten [1]). — Nach einer kurzen Besprechung der Literatur über Harnstoffbildung bei der Oxydation von Eiweiß mit $KMnO_4$ wird Lossens [2]) Beobachtung erwähnt, daß bei dieser Oxydation Guanidin auftritt, ferner angeführt, daß es Pommerenig nicht gelang, bei der Oxydation von Eiereiweiß oder Kaseïn mit Permanganat Guanidin zu erhalten. Diese Angaben sind für die Eiweißchemie von großer Bedeutung; ist Lossens Angabe richtig, so muß im Eiweißmol. Arginin präformiert sich vorfinden und es muß darin sehr einfach gebunden sein. Zickgraf hat nun Leim mit Calciumpermanganat oxydiert und dabei zweifellos Guanidin erhalten, überdies eine noch näher zu untersuchende N-haltige Säure. Auch bei Anwendung von Baryum- und Kaliumpermanganat wurde Guanidin erhalten. *Ld.*

Fr. Kutscher und Martin Schenck. Die Oxydation von Eiweißstoffen mit Calciumpermanganat. (Die Oxydation von Leim [3]). — Die Oxydation des Leimes mit Calciumpermanganat lieferte *Oxaminsäure*, die jedenfalls aus dem Glycocoll entstanden ist und wahrscheinlich Oxaluramid. *Ld.*

J. Seemann. Oxydation des Leimes und des Eieralbumins mit Calciumpermanganat [4]). — Bei der Oxydation von *Leim* und *Eieralbumin* entsteht auch *Oxalursäureamin*. Bei der Oxydation des Albumins entstehen Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Benzaldehyd. *Ld.*

P. A. Levene. Über die Spaltung der Gelatine [5]). II. Mitteilung. — Das durch tryptische Verdauung der *Gelatine* erhaltene Pepton lieferte bei der Spaltung mit HCl 17,4 Proz. Glycocoll, während die Gelatine 16,5 Proz. und die Gelatosen etwa 20 Proz. davon ergaben. Als Prodd. einer lange dauernden tryptischen Verdauung wurden von Aminosäuren nachgewiesen: Glycocoll, Leucin, Phenylalanin, Glutaminsäure, wahrscheinlich bilden sich auch niedere Aminosäuren. Bei andauernder Verdauung nehmen die primären Gelatosen allmählich ab, während die sekundären und das Pepton zunehmen, auch das Ammoniak nahm zu. *Ld.*

P. A. Levene. Über die Spaltung der Gelatine [6]). III. Mitteilung [7]). — Unter den tryptischen Verdauungsprodd. der Gelatine wurde auch eine Substanz von der Zus. der racemischen α-Pyrrolidincarbonsäure nachgewiesen. *Ld.*

H. J. Watson. Notizen über Leim und Leimuntersuchung [8]). — Watson bespricht eine Einteilung der verschiedenen Leimsorten nach dem Rohmaterial und die Untersuchung des Leimes. *Ld.*

S. R. Trotman und J. E. Hackford. Die Unterscheidung der verschiedenen Formen des Stickstoffs im Leim [9]). — Für die Untersuchung von Leimproben werden empfohlen: Bestimmung der Konsistenz bei bestimmter Konz., des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl und des

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 259—272. — [2]) JB. f. 1880, S. 1035. — [3]) Ber. **37**, 2928—2931. — [4]) Centralbl. Physiol. **18**, 285; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 717. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 8—14. — [6]) Daselbst, S. 99—100. — [7]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [8]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 1189—1192. — [9]) Daselbst, S. 1072—1074.

Stickstoffs in dem mit $ZnSO_4$ gefällten Niederschlage, ferner Vergleich der erhaltenen Resultate mit denen, welche ein Standardleim liefert. *Ld.*

Vereinigte Gelatine-, Gelatoidfolien- und Flitter-Fabriken, A.-G., in Hanau a. M. Verfahren, um Gelatine und Gelatoidfolien spiegelnden Hochglanz zu geben. [D. R.-P. Nr. 148281][1]). — Gelatine oder Gelatoidplatten werden zunächst mit einer wäss. Chininsalzlsg. oder Äsculinsalzlsg. und dann nach dem Trocknen mit einer wäss. Thalliumsalzlsg. behandelt. Die so behandelte Gelatine kann in beliebiger Weise gefärbt werden, ohne ihren Hochglanz zu verlieren. *Oett.*

J. T. Wood und S. R. Trotman. Notiz über Collin[2]). — Die Angabe von J. Gordon Parker und E. E. Munro Payne[3]), daß *Collin* reine Gelatine oder reines Collagen sei, wird widerlegt. *Ld.*

Eduard Strauss. Studien über die Albuminoide, mit besonderer Berücksichtigung des Spongins und der Keratine[4]). — Vf. gibt zunächst eine Systematik der *Albuminoide* nach ihrem Vorkommen bei niederen Tieren und Vertebraten und nach ihrer physiologischen Bedeutung bei den letzteren; an Hand dieser Einteilung stellt er zusammen, was bisher über die einzelnen Albuminoide bekannt ist. Im zweiten Teil werden eigene Untersuchungen an *Spongin* und zwei *Keratinen*, dem Keratin des Ochsenhorns und dem Schalenhautkeratin der Hühnereier, *Ovokeratin*, beschrieben. Als Untersuchungsmethode diente Hydrolyse mit sehr verd. H_2SO_4 und Isolierung der *Albumosen* nach dem Verfahren von E. P. Pick, das auf der Fällbarkeit durch Ammoniumsulfat und der verschiedenen Löslichkeit in A. bestimmter Konz. beruht. Beim Spongin ergaben sich Folgerungen für die Lokalisation des J- und S-Gehaltes. Die beiden Keratine erwiesen sich als völlig verschieden konstituiert. *A.*

Emil Abderhalden und A. Schittenhelm. Die Abbauprodukte des Elastins[5]). — Außer den bereits bekannten Spaltungsprodd. Leucin und Glycocoll wurden nachgewiesen: Alanin, Phenylalanin, Glutaminsäure, α-Pyrrolidincarbonsäure und Aminovaleriansäure; Asparaginsäure scheint auch vorhanden zu sein. *Ld.*

Alois Herzog. Zur Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seide[6]). — Natürliche und künstliche *Seide* (Chardonnetseide, Glanzstoff, Lehnersche Seide) unterscheiden sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegenüber dem polarisierten Lichte; die gefärbten künstlichen Seiden zeigen Dichroismus, die gefärbte natürliche nicht. Bringt man also die gefärbten Faserproben auf einem Uhrglase unter ein Polarisationsmikroskop, so erkennt man beim Hin- und Herdrehen des gefärbten Präparates über dem Polarisator den Dichroismus an der eintretenden Farbenänderung. Die Bilder werden am deutlichsten, wenn man die Präparate in Kanadabalsam einbettet. Die Farbe, welche die Faser zeigt, wenn ihre Längsrichtung senkrecht zur Schwingungsrichtung des Palarisators steht, heißt „Basisfarbe"; ist die Schwingungs-

---

[1]) Patentbl. 25, 258. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 1071—1072. — [3]) Daselbst, S. 648—651. — [4]) Heidelberg, Carl Winter. 8°. 126 S. 3,20 Mk. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 293—298. — [6]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 3, 259—260; Ref. Chem. Centr. 75, II, 741—742.

richtung parallel der Längsrichtung der Faser, so spricht Vf. von Achsenfarbe. In der folgenden Zusammenstellung ist stets die zuerst genannte die „Basisfarbe“, die darauffolgende die „Achsenfarbe“. Die mit den folgenden Farbstoffen gefärbte künstliche Seide zeigt folgende Dichroismuserscheinungen:

Kongorot	blaßrot (fast farblos)	dunkelrot
Safranin	gelbrot	violettrot
Benzobraun	braungelb	braun
Bismarckbraun	braungelb	braun
Kongorubin	hell rotviolett	dunkel rotviolett
Methylenblau	hellblau	blau
Benzoazurin	rotviolett	blauviolett

Wird über dem Polarisator ein unter 45° orientiertes Gipsblättchen „Rot dritter Ordnung“ eingesetzt, so beobachtet man folgende Dichroismuserscheinungen:

Kongorot	schmutzig gelbgrünlich	violettrot
Methylenblau . .	grünstichiges Blau	rotstichiges Violett
Benzoazurin . . .	grün	rotviolett

Schm.

Carl Neuberg. Über Amyloid[1]). — Nach Krakow ist das *Amyloid* eine Verb. von Chondroitinschwefelsäure mit einem Proteinstoff. Nach Neuberg steht dieser Proteïnstoff den Protaminen bzw. Histonen nahe. Die Hydrolyse des Leberamyloids ergab: 0,8 Proz. Glycocoll, 22,2 Proz. Leucin, 3,8 Proz. Glutaminsäure, 4 Proz. Tyrosin. 3,1 Proz. α-Pyrrolidincarbonsäure, 13,9 Proz. Arginin, 11,6 Proz. Lysin. Es muß angenommen werden, daß ein dem Protaminen oder Kyrinen ähnlicher Kern dem Amyloid zugrunde liegt und daß die diesem locker angefügten Monaminosäuren früh abgespalten und inaktiviert werden. Die Anschauung, daß Amyloid nichts als eine besondere Koagulationsform des Körpereiweißes sei, muß endgültig aufgegeben werden. Amyloid wird durch Pepsin und Trypsin in gewöhnlicher Weise, etwas langsamer als normale Eiweißkörper angegriffen; Amyloidlebern unterliegen der Autolyse in typischer Art. An der Resorbierbarkeit des Amyloids ist nicht zu zweifeln. Amyloide verschiedener Herkunft unterscheiden sich wenig in der prozentischen Zus., aber erheblich in der Art der N-Bindung und der Schwefelformen, die auch in Cystinbindung zugegen sind. Proteïnstoffe von vorwiegend basischem Charakter treten auf, wo normales Gewebe in Umwandlung begriffen ist; das Amyloid stellt einen in Metamorphose begriffenen Eiweißkörper dar. *Ld.*

Hans Wolff. Zur Kenntnis der melanotischen Pigmente[2]). — In einer melanotischen Leber wurde ein sodal. und ein sodaunl. Pigment konstatiert, letzteres wird durch NaOH in ein sodal. Prod. verwandelt. Das l. Pigment gab niedrigere C-Zahlen als die meisten Melanine. In einem Melanin wurden mindestens 15 Proz. eines hydroaromatischen Körpers gefunden, der mit dem sog. Xyliton verwandt ist, ferner 2,5 Proz. Isovaleronitril. *Ld.*

---

[1]) Verhandl. d. Deutsch. Patholog. Ges. 1904, S. 19—32; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1576—1577. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 476—488.

Enzyme.

Allgemeines. — Edmund von Lippmann. Zur Nomenklatur der Enzyme[1]). — Anläßlich eines speziellen Falles weist von Lippman auf seinen Vorschlag[2]) hin, die Namen der Enzyme aus zwei Worten zu bilden, deren eines das angegriffene Substrat, deren zweites das Prod. der Zers. benennt. Ein Enzym, das aus Maltose Glucose bildet, muß demgemäß Maltoglucase heißen. *Ld.*

John H. Long. Einige Probleme, die Gärung betreffend[3]). — In einer Adresse, welche Long als Präsident an die Amerikanische chemische Gesellschaft gerichtet, behandelt er Gärungsvorgänge; er faßt unter Gärung alle durch Mikroorganismen bedingten chemischen Prozesse auf. In ausführlicher Weise werden die Oxydation der in den Abwässern enthaltenen organischen Stickstoffverbb. und die sogenannte Selbstreinigung der Flüsse behandelt, dann wird die Bedeutung der Mikroorganismen bei der Herstellung von Lebensmitteln und bei der Erzeugung der in der Therapie verwendeten Sera besprochen. Zur Erforschung der chemischen Probleme der Bakteriologie ist in erster Linie der Chemiker berufen. *Ld.*

R. O. Herzog. Über die Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen[4]). — Die Geschwindigkeit enzymatischer Rkk., die durch eine logarithmische Formel ausgedrückt werden kann, wird auf Diffusionsgeschwindigkeit zurückgeführt. Damit ist auch erklärt, warum die monomol. Formel nach van't Hoffs Theorie auf die Vorgänge anwendbar ist, obwohl höchstwahrscheinlich Substrat und Enzym an der Rk. beteiligt sind. Die Annahme eines heterogenen kapillaren Systems gestattet, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonz. auf innere Reibung zurückzuführen. Die mathematische Behandlung führt zu einer Gleichung, die sich an die Erfahrung gut anschließt. *Ld.*

R. O. Herzog. Über die Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen[5]). Zweite Mitteilung[6]). — Herzog verteidigt den Inhalt seiner ersten Mitteilung[6]) gegen die Einwendungen von V. Henri[7]) und teilt die Resultate neuer Versuche mit, nach denen in äquiviscosen Lsgg. die Geschwindigkeiten annähernd gleich sind. Herzog erkennt die Bedenken an, die gegen die vorgebrachte Hypothese geltend gemacht werden können; besonders scheint die spez. Wirkung mancher Stoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit schwer erklärbar. *Ld.*

Hermann Braeuning. Über die Geschwindigkeit der Fermentreaktionen bei Zusatz chemisch indifferenter Stoffe[8]). — Versuche mit Emulsin, Lab, Pepsin, Trypsin, Hefepreßsaft, Hefe, Invertin unter Zusatz von Glycerin, Hühnereiweiß, Harnstoff, Rohrzucker, Traubenzucker, Lactose und Gummi arabicum haben ergeben, daß in einer Lsg. von Ferment, umsetzbarer Substanz und W. die Rk. verlangsamt wird, wenn das W. durch einen chemisch indifferenten Stoff ersetzt wird; die Rk.

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 356. — [2]) Ber. 36, 331; JB. f. 1903, S. 1893. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 117—133. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 416—424; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1894. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 222—227. — [6]) Vgl. das vorausgehende Ref. — [7]) Compt. rend. de soc. biol. 57, 173. — [8]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 70—80.

geht um so langsamer vor sich, je mehr das W. durch einen chemisch indifferenten Stoff ersetzt wird. Die hemmende Wirkung der Spaltungsprodd. kann nicht ganz dadurch beseitigt werden, daß diese durch andere Fermente weiter gespalten werden. H. R. Weiß[1]) konnte eine wesentliche Beeinflussung der Fibrinverdauung durch Traubenzucker nicht konstatieren, J. Arnheim[2]) fand bei Zusatz von Dextrose, Milchzucker oder Dextrin Beförderung der Autolyse der Leberfermente. Bei Zusatz von Eiweiß zu Enzymlsgg. fanden Harden[3]) u. a. Beschleunigung der Rk., Nierenstein und Schiff[4]) dagegen einen hemmenden Einfluß. Bei Zusatz kolloider Substanzen sind die Ergebnisse nicht so einfach wie bei Zusatz von in W. unl. Stoffen. *Ld.*

H. Reichel und K. Spiro. Fermentwirkung und Fermentverlust[5]). — Im Zusammenhang mit dem Labungsvorgange findet ein Wirksamkeitsverlust des Fermentes statt. Es kann aber gezeigt werden, daß kein nachweisbarer Anteil dieses Verlustes durch den Labungsvorgang selbst bedingt ist. Durch die allgemeinen Verhältnisse, sowie durch die rechnerischen Ergebnisse besonders günstiger Versuchsreihen wird es sehr wahrscheinlich, daß während oder nach der Labung eine Verteilung des Labs nach konstantem Faktor zwischen Käse und Molke stattfindet, wodurch ein scheinbarer Verlust bedingt ist; der wahrscheinlichste Wert des Faktors ist 8/5. *Ld.*

M. Emm. Pozzi-Escot. Bemerkungen über die chemische Natur der Diastasen[6]). — Vf. hält die Enzyme für labile Substanzen; da sie kalorische Energie in chemische Energie zu verwandeln vermögen, können sie als Katalysatoren wirken. Die Verschiedenheit in der Wirkung der einzelnen Enzyme läßt sich durch ihre sehr variable Struktur erklären. *Ld.*

Leo Liebermann. Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen[7]). — Kolloidale Pt-Lsgg. enthalten aktiven O, dessen Menge sich unter Einw. von H oder N verringert; H bewirkt tiefgreifende Veränderung. Unter Umständen erlangen kolloidale Pt-Lsgg. durch diese Gase gesteigerte Aktivität gegen H_2O_2. Durch Aufkochen verlieren diese Lsgg. den aktiven O, und ihre katalytische Wirkung wird geschädigt. Läßt man die erhitzten Lsgg. in Luft, H oder N erkalten, so erlangen sie im ersten Falle größere katalytische Kraft als in den beiden anderen. Der O spielt bei der Platinkatalyse des H_2O_2 eine wichtige Rolle. Die meisten pflanzlichen und tierischen Katalasen nehmen aktiven O auf und binden ihn meist nur kurze Zeit. O, H, N sind ohne Wirkung auf diese Katalasen bei gewöhnlicher Temperatur, bei höherer Temperatur wirken Luft und O schädigend. Der Mechanismus der H_2O_2-Katalyse der untersuchten Fermente unterscheidet sich von der Pt-Katalyse insofern, als eine direkte Wirkung des Fermentes auf H_2O_2 anzunehmen ist; vielleicht bildet sich intermediär ein Fermentoxyd oder Superoxyd. Zu den Versuchen wurden wäss. Auszüge möglichst blutarmer Gewebe verwendet, besonders wirksam erwies sich Fettgewebeauszug. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **40**, 488. — [2]) Daselbst, S. 238; JB. f. 1903, S. 1903. — [3]) Ber. **36**, 715; JB. f. 1903, S. 1896. — [4]) Arch. Verdauungskrankh. **24**, 588. — [5]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 68—86. — [6]) Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**, 769—783; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 819—820. — [7]) Ber. **37**, 1519—1524.

A. J. J. Vandevelde. Über die Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Enzyme[1]). — Untersuchungen, welche mit De Waele und Sugg[2]) über die Wirkung von H_2O_2 auf die *Milch* angestellt wurden, haben veranlaßt, diese Wirkung auf verschiedene Fermente zu prüfen. Das H_2O_2 begünstigt die Wirkung beim Lab, Pepsin, Trypsin und den proteolytischen Fermenten der Milch; auf die Verzuckerung der Stärke durch Diastasen wirkt es hemmend. *Ld.*

Hugh McGuigan. Beziehung zwischen der Zersetzungstension von Salzen und deren antifermentativen Eigenschaften[3]). — Es wurden die geringsten Mengen von Salzen, Basen und Säuren bestimmt, die eben die Wirkung von *Malzdiastase* auf *Stärke* verhindern; folgende Schlüsse werden aus den Resultaten gezogen: Bei Salzen derselben Säure wächst die verzögernde Kraft umgekehrt mit der Lösungstension des Kations. Salze mit geringer Lösungstension verzögern stark die Fermentwirkung, wie Hg, Ag, Cu. Pb und Co nehmen eine besondere Stellung ein. Bei verschiedenen Salzen desselben Metalles wächst die hemmende Wirkung umgekehrt mit der Lösungstension des Anions. Die verzögernde Kraft der Salze ist umgekehrt proportional der Summe der Lösungstensionen der jeweiligen Ionen oder der Zersetzungstension der Salze. *Ld.*

M. Gonnermann. Hemmender Einfluß fremder Moleküle bei der Wirkung der Histozyme und Fermente auf Amide und Glucoside[4]). — Zur Berichtigung früherer Angaben wird mitgeteilt, daß Formanilid nicht, wohl aber Acetanilid durch Emulsin gespalten wird. Die Resultate von Versuchen, welche den hemmenden Einfluß von KCl, $(NH_4)_2SO_4$ und Chininchlorid auf die Wirkung des *Emulsins* des *Leber-* und *Nierenhistozyms* auf Benzamid, Formamid, Helicin, Salicin und Amygdalin dartun, sind tabellarisch zusammengestellt. *Ld.*

M. Gonnermann. Fermente oder Fermentgemische[5])? — In früheren Mitteilungen hat Vf. die Verseifbarkeit einiger Säureamide, Imide usw. durch Fermente behandelt, indem er hierbei sowohl Fermente benutzte, die dem Tierreich als auch dem Pflanzenreich entstammten. In der gegenwärtigen Arbeit, die sich den früheren Untersuchungen anschließt, versucht Vf. nachzuweisen, ob bei Ggw. von verschiedenen Salzen (Hemmungsmol.) die verseifende, spaltende Wirkung der Fermente verzögert oder ganz aufgehoben wird, oder ob man aus den eingetretenen Hemmungen schließen kann, ob das Ferment ein einheitlicher Körper oder ein Fermentgemisch ist. *Tr.*

Neumann Wender. Flußsäure als Konservierungsmittel. Zur Wahrung der Priorität[6]). — Neumann Wender gibt bekannt, daß er schon am 19. April 1895 bei der Redaktion der Chemikerzeitung ein versiegeltes Schreiben hinterlegte, in welchem er die Alkalifluoride als Antiseptica empfahl und ein Wasserreinigungsverfahren mitteilte, welches darauf beruht, daß das W. zunächst mit der nötigen Menge Flußsäure

---

[1]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 558—570. — [2]) Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. 11, II. — [3]) Amer. Journ. of Physiology 10, 444—451; Ref. Chem. Centr. 75, II, 140. — [4]) Pflügers Arch. 103, 225—256; Ref. Chem. Centr. 75, II, 352. — [5]) Apoth.-Zeitg. 19, 608—609, 632—634, 644—645, 667—668 u. 676—677. — [6]) Chemikerzeit. 28, 857.

oder Fluorid versetzt wird, nach dessen Wirkung durch Zusatz von Calcium- oder Aluminiumchlorid die Ausfällung erfolgt. *Ld.*

Th. Bokorny. Einiges über die Wirkung der Vanadinsäure auf Mikroorganismen. Geringe antiseptische Kraft derselben[1]). — Im großen und ganzen ergaben die Versuche für die *Vanadinsäure* keine irgendwie bemerkenswerte Lebensfeindlichkeit; sie wirkt wohl lediglich als freie Säure, und zwar als schwache Säure, etwa wie eine schwache Phosphorsäurelsg. *Ld.*

Berthelot. Beobachtungen über die Wirkung der Dämpfe von Kohlenwasserstoffen auf Mikroben und Insekten und über die antiseptische Rolle der oxydablen Oxydationsmittel[2]). — Die zerstörende Wirkung, welche Aldehyde und Kohlenwasserstoffe auf Mikroben und Insekten ausüben, scheint darauf zu beruhen, daß der Sauerstoff der Luft zur Oxydation herangezogen wird. *Ld.*

Germund Wirgin. Vergleichende Untersuchungen über die keimtötenden und die entwicklungshemmenden Wirkungen von Alkoholen der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylreihen[3]). — Die Desinfektionsleistungen dieser Alkohole reihen sich nach ihren Mol.-Geww., Methyl-A. ist der schwächste, Amyl-A. der stärkste, Ausnahmen machen die tertiären Alkohole. Das Vermögen der Alkohole, rote Kaninchenblutkörperchen zu lösen, steigt mit dem Mol.-Gew., und zwar in stärkerer Progression als diese. Es wurden auch für die Alkohole die gleich wirksamen Konzz. der wäss. Lsgg. in bezug auf trockene Keime bestimmt. Keiner der Alkohole tötet bei Zimmertemperatur Sporen. Die am besten wirkenden Alkoholmischungen übertreffen bedeutend einige schwächere Antiseptica. Unter gewissen Bedingungen erwiesen sich die Alkohole stärker desinfizierend als 2 %ige Sublimat- und 5 %ige Formalinlsg. *Ld.*

Karl J. Somló und Aladár von Laszlóffy. Einwirkung des Formaldehyds auf die diastatische Kraft des Malzes[4]). — Die meisten Antiseptica beeinflussen die *Malzdiastase* schädlich, das Formaldehyd dagegen erhöht dessen diastasische Kraft. Zweistündiges Verweilen des Malzes in einer 2 %igen Lsg. des käuflichen Formaldehyds bedingt eine reine Gärung. Die Hypothese, welche den Stärkeaufbau aus Formaldehyd annimmt, findet in der genannten Wirkung des Formaldehyds vielleicht eine neue Stütze. *Ld.*

Th. Bokorny. Prüfung einiger weiterer Antiseptica[5]). — Geprüft wurden *Hexamethylentetramin (Urotropin)*, *Helmitol*, das Urotropinsalz der Anhydromethylencitronensäure, *Hetol* (zimtsaures Natrium) und *Anthrasol* (gereinigter Teer). Bokorny ist der Meinung, daß wegen der Übereinstimmung der Natur der Protoplasmen kein wirksames Konservierungsmittel für den menschlichen Organismus ganz unschädlich ist. *Ld.*

Enzyme, welche Kohlenhydrate spalten. — Arminius Bau. Das Enzym Melibiase, sowie vergleichende Studien über Maltase, Invertase und Zymase[6]). — Gegen chemische Reagenzien ist die Zymase am

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 596—597. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 2, 181—185. — [3]) Zeitschr. f. Hyg. 46, 149—167; Ref. Chem. Centr. 75, II, 55—56. — [4]) Österr. Chemikerzeit. 7, 126—128; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1365. — [5]) Chemikerzeit. 28, 989—991. — [6]) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 27, 2—3, 9—10, 19—21, 29—31; Ref. Chem. Centr. 75, I, 734.

☛ Diesem Hefte liegen bei: Drei Prospekte der Verlagsbuchhandlung von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig** betr. 1. **Elektrotechnik in Einzeldarstellungen**, herausg. von Dr. Gustav Benischke, usw. — 2. ***Erdmann*, Anorganische Chemie.** 4. Auflage. — 3. ***Spiegel*, Der Stickstoff.**

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und **W. Kerp**

Für 1904

Zehntes Heft

(Ausgegeben Dezember 1906)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1906

Diesem Hefte sind Titel und Inhaltsverzeichnis zum II. Teil des Jahresberichtes für 1904 beigefügt

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

H. D. bezeichnet Dr. *H. Danneel* in Berlin.

Hz. „ Privatdozent Dr. *W. Herz* in Breslau.

Ld. „ Hofrat Professor Dr. *E. Ludwig* in Wien.

Oett. „ Dr. *K. Oettinger* in Wien.

Wt. „ Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

Tr. „ Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.

empfindlichsten, die Invertase am widerstandsfähigsten, Melibiase ist widerstandsfähiger als Maltase; sie verträgt das Austrocknen, behält trocken ihre Wirksamkeit jahrelang und kann auf 110° erhitzt werden, ohne ihre Enzymwirkung einzubüßen. Auch Maltase und Hefe vertragen das Austrocknen, besonders aber Invertase, Zymase ist viel empfindlicher. Relative Tötungstemperatur: für Maltase 55°, Melibiase 70°, Invertase 75°. Optimaltemperatur der Wirkung: für Melibiase 50°. Von den in der Hefezelle vorkommenden Oxydasen, Lipasen und proteolytischen Enzymen wirken nur letztere auf die obengenannten Hefenenzyme ein, die sich bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegen proteolytische Enzyme, wie folgt, gruppieren: Invertase, Melibiase, Maltase, Zymase. Melibiase findet sich in sämtlichen untergärigen Bierhefen vom Frohberg- und Saaztypus, dagegen findet sie sich nicht in obergärigen Hefen, Weinhefen und wilden Hefen. *Ld.*

P. Mazé. Über die Zymase und die alkoholische Gärung[1]). — Die Produktion der *Zymase* scheint in den meisten Fällen eine Anomalie der Lebensfunktionen der Zellen zu sein. Die Spaltung des Zuckers in A. und CO_2 ist eine allgemeine normale Lebenserscheinung der Zellen. Die alkoh. Gärung bei Abschluß des Sauerstoffs, welche in Pflanzen und tierischen Geweben beobachtet wurde, muß man als Fortsetzung einer diastatischen Wirkung ansehen, die ihren Ursprung im normalen Leben hat. Die pflanzlichen und tierischen Zellen sind meist sehr arm an Zymase, weil sie, wahrscheinlich durch Oxydation, zerstört wird. Die Zymase ist sehr verbreitet in den lebenden Zellen, und zwar sowohl in den aëroben, als auch in den anaëroben; vorzugsweise sammelt sie sich bei Abwesenheit von O an, wie z. B. in der Hefe. In der Hefe halten sich die Wirkungen zweier Diastasen das Gleichgewicht, es tritt daher niemals freie Milchsäure auf. In dem Hefepreßsaft von Buchner können die Ursachen der Zerstörung der Zymasen eine Ungleichheit erzeugen; bei Einwirkung desselben auf Zucker wird man daher eine Bildung von Milchsäure beobachten. *Ld.*

T. Gromow und O. Grigoriew. Die Arbeit der Zymase und der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen unter verschiedenen Verhältnissen[2]). — Versuche mit dem im Handel vorkommenden Präparat abgetöteter Hefezellen, *Zymin* genannt, führen zu folgenden Schlüssen: Das Zymin enthält ein proteolytisches Enzym (Buchners Endotryptase); die Arbeit desselben wird gehemmt durch Saccharose, Glucose, Lactose, Mannit und Glycerin, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Saccharoselsg. ist. Die hemmende Wirkung hängt wahrscheinlich mit der Begünstigung der Eiweißsynthese zusammen. Die Zerfallprodd. hemmen den weiteren Eiweißzerfall. KNO_3 und $CaCl_2$ stimulieren die Arbeit der Endotryptase sowohl in Ggw., als in Abwesenheit von Kohlenhydraten; Chinin und Alkohol wirken hemmend. In Rollkulturen scheidet Zymin verschiedene Mengen CO_2 aus je nach dem Nährsubstrat. Mit gärungsunfähigen Substanzen und bei Selbstgärung wird gleich viel CO_2 ausgeschieden. In beiden Fällen erfolgt Selbstgärung auf Kosten des im Zymin enthaltenen Glycogens. Die vom Zymin entwickelte CO_2 nimmt

[1]) Compt. rend. **138**, 1514—1517. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **42**, 299—329.

allmählich ab und wird schließlich gleich Null. Das Aufhören der CO_2-Ausscheidung hängt vom Verbrauch des Zyminvorrates ab. Nach Zusatz von neuem Zymin zu dem Nährsubstrat mit gärungsunfähigem Zymin erfolgt CO_2-Ausscheidung in größerer Menge, die Arbeit des Zymins wird durch die Gärungsprodd. gefördert. Die von 1 und 2 g Zymin gebildeten CO_2-Mengen verhalten sich wie 1 : 3 wegen der stimulierenden Wirkung der Gärungsprodd. In der Luft und in O-freier Atmosphäre scheidet Zymin auf verschiedenen Nährsubstraten ungefähr gleich viel CO_2 aus. Die Konzentration der Saccharoselsg. übt auf die CO_2-Ausscheidung keinen merklichen Einfluß aus. Bei Anwesenheit von Chinin oder Alkohol wird mehr CO_2 ausgeschieden, als wenn diese nicht zugegen sind; dies beruht auf der Verlängerung der Arbeitsdauer der Zymase. Chinin hemmt die zerstörende Wirkung der proteolytischen Enzyme auf die Zymase. KNO_3 und $CaCl_2$ verringern die CO_2-Ausscheidung, weil sie die zerstörende Wirkung der proteolytischen Fermente auf die Zymase stimulieren. Die Wirkung giftiger Substanzen und verschiedener Salze auf Zymase und Endotryptase sind einander entgegengesetzt. Substanzen, welche die Arbeit der Endotryptase hemmen, vergrößern die Arbeit der Zymase. *Ld.*

L. Telesnin. Der Gaswechsel abgetöteter Hefe (Zymin) auf verschiedenen Substraten[1]. — Das *Zymin* gibt auf sterilisiertem W. $\frac{CO_2}{O_2} > 1$. Diese Selbstgärung muß bei Untersuchungen über Zymin beachtet werden; auf Glycerin, Mannit, Lactose und A. erhält man dasselbe Bild der Selbstgärung. 1%iges salzsaures Chinin bewirkt eine Abnahme der CO_2-Ausscheidung. Glucose, Fructose, Maltose und Saccharose geben hohe, untereinander ähnliche Koëffizienten, die nach 48 Stunden zu fallen beginnen. Raffinose gibt niedrigere Koëffizienten als die anderen Zuckerarten, die Konz. der Raffinose übt keinen Einfluß auf die Koëffizienten. Der O-Verbrauch läßt auf die Ggw. eines oxydierenden Enzyms schließen. *Ld.*

B. Hafner. Einige Beiträge zur Kenntnis des Invertins[2]. — Der Aschengehalt des aus rein gezüchteter Preßhefe, sowie aus gewöhnlicher Bierhefe dargestellten *Invertins* läßt sich durch Dialyse stark herabdrücken, aber nicht ganz beseitigen; wahrscheinlich gehören die Basen der Asche nicht zur Konstitution des wirksamen Enzyms. Ein ziemlich großer Teil des P ist organisch gebunden. Nach den bisher vorgeschlagenen Verfahren ist ein wirksames Invertinpräparat nicht frei von Kohlenhydrat zu erhalten; es spricht vorläufig nichts gegen die Annahme, daß wenigstens ein Teil dieses eigentümlichen Kohlenhydrats ein intregrierender Bestandteil des wirksamen Enzyms ist. Die spezifische Wirksamkeit des Enzyms ist nicht an das Vorhandensein großer N-haltiger Gruppen, wie Albumosen und Peptone, gebunden; der N-Gehalt ist wahrscheinlich durch die Ggw. kleinerer N-haltiger Gruppen bedingt. Möglicherweise ist das Enzym eine sehr kompliziert gebaute, sehr hinfällige, N und P enthaltende Verb., in der die OH-Gruppen der Phosphorsäure die N-haltigen Gruppen, den Kohlenhydratrest und viel-

---

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 12, II, 205—216; Ref. Chem. Centr. 75, II, 550. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 1—34.

leicht K und Mg festhalten. Die Bierhefe liefert widerstandsfähigere und kräftiger wirkende, die reine Preßhefe gleichartiger zusammengesetzte Präparate. *Ld.*

Sidney W. Cole. Beiträge zur Kenntnis der Enzymwirkung. II. Einfluß der Elektrolyte auf die Wirkung des Invertins[1]). — Bei der Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]) wurde die Wirkung des *Invertins* auf Rohrzucker bei Ggw. verschiedener Salze in $^1/_9$ n-Lsg. studiert. Im Gegensatze zu ihrem Verhalten bei der Ptyalinwirkung setzen die Salze die Inversion des Rohrzuckers herab. Dies wird dadurch erklärt, daß bei der Ptyalinwirkung die Anionen mehr beschleunigen, als die Kationen herabsetzen, bei der Inversion sind die Kationen von vorherrschendem Einfluß. Der verzögernde Einfluß der Salze wächst mit der Stärke ihrer Basen; die durch das NH_4-Ion bewirkte Depression ist so gering, daß sie gegenüber der Beschleunigung durch das Cl-Ion nicht in Betracht kommt, der Erfolg des NH_4Cl ist eine auffallende Steigerung der Inversion. Die Depression hängt auch von der Wertigkeit der Kationen ab; Mg und Ba verzögern ebenso stark wie K und Na. Ammoniumtartrat beschleunigt die Inversion stärker als NH_4Cl. Geringer Zusatz von HCl erhöht die Wirkung des Invertins außerordentlich. Die Elektrolyte beeinflussen die Fermentwirkung, indem sie auf die Fermente selbst wirken. *Ld.*

A. Kanitz. Über den Einfluß der Wasserstoffionen auf die Invertase des Aspergillus niger[3]). — Aus den Resultaten der Versuche Fernbachs[4]) über den Einfluß der Konz. verschiedener Säuren auf die *Invertase* des Aspergillus niger berechnet Kanitz mit Hilfe der Dissoziationsgrade der Lsgg. dieser Säuren, daß die Invertase ihr Optimum in Lsgg. hat, die in bezug auf H-Ionen 1/3000 bis 1/300-n. sind. Die entsprechenden Konzz. schädigen das Enzym noch nicht. *Ld.*

Julius Stoklasa. Alkoholische Gärung im Tierorganismus und die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Tiergeweben[5]). I. Teil. Unter Mitwirkung von F. Černy, Joh. Jelinek, Eugen Šimaček und Eugen Vitek[6]). — Die *Zymase* kommt in verschiedenen Pflanzenorganen nicht nur bei anaërober, sondern auch bei normaler Atmung vor. Zur Darst. dieser Zymase werden die Pflanzenteile ausgepreßt, der Preßsaft mit A. und Ä. gefällt, der Niederschlag mit Ä. gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Darst. muß rasch geschehen, weil längere Berührung mit A. und Ä. das Enzym in seiner Wirkung schwächt. Das erhaltene Präparat ruft in Lsgg. von Glucose und Fructose sofort Gärung hervor. Je nach der Provenienz des Enzyms schwankt das Verhältnis von CO_2 : A. zwischen 100 : 97,7 und 100 : 123,5. Auch in den tierischen Organen findet sich eine Zymase weit verbreitet und kann aus deren Preßsaft abgeschieden werden. Die bei der Einw. der Organe auf Zuckerlsg. gewonnenen Mengen von CO_2 : A. schwanken je nach der Provenienz zwischen 100 : 51,9 und 100 : 171,2. *Ld.*

---

[1]) Journ. of Physiology **30**, 281—289; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 386—387. — [2]) Vgl. Journ. of Physiology **30**, 202; JB. f. 1903, S. 1905. — [3]) Pflügers Arch. **100**, 547—550; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 299—300. — [4]) Ann. Inst. Pasteur 1889, S. 473; JB. f. 1890, S. 2797. — [5]) Pflügers Arch. **101**, 311—339; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 961—962. — [6]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1901.

M. Gonnermann. Über Rübeninvertase[1]). — Gonnermann macht gegenüber Stoklasa, Jelinek und Vitek[2]) seine Priorität in betreff der *Rübeninvertase* geltend. *Ld.*

J. J. van Hest. Beiträge zur Kenntnis der Hefe[3]). — Gute Aussaathefe resorbiert unmittelbar nach Vermischung mit Würze keine N-Verbb., minder gute resorbiert solche. Schlechte, mehr noch künstlich abgetötete *Hefe* erhöhen den N-Gehalt der Würze. Enzymwirkung ohne Vervielfältigung der Hefezellen findet bis zu einem gewissen Punkte statt, der von der Temperatur unabhängig ist. 1 l normaler Anstellhefe enthält hinreichend Zymase zur Umsetzung von 0,87 g Zucker. Die auf zuckerfreien Nährböden kultivierten Hefezellen bilden Zymase, die angehäuft werden kann. Die Menge der gebildeten Zymase hängt nicht vom Verbrauch ab, sondern von bestimmten Lebensverhältnissen der Hefe. Sauerstoff ist für das Leben obergäriger Hefe unbedingt erforderlich, doch ließen sich mit sehr wenig Luft neun Generationen durchführen, ohne daß die Attenuation merklich litt. Es scheint, daß bei geringer Vervielfältigung der Hefe die Zymaseproduktion größer wird. Es werden auch die Erscheinungen beim Wachstum der Oberhefe mit sehr viel Luft mitgeteilt. *Ld.*

J. J. van Hest. Behandlung obergäriger Deckenhefen[4]). — Beim Absetzen und Waschen obergäriger *Hefe* enthält die als Hefebier bezeichnete Fl. ziemlich viel N-haltige Substanz; man kann viel Waschwasser brauchen, bevor der Gehalt an Trockensubstanz auf weniger als $^3/_4$ Proz. kommt. Enthält die Fl. $^3/_4$ Proz. oder mehr gelöste Stoffe, dann entzieht sie den Zellen keine oder nur sehr wenig N-Verbb., so daß bei zweckmäßigem Gebrauch von W. das Waschen der Hefe nicht schadet. Dest. W. tötet viele Zellen, weiches W. laugt viel N-Verbb. aus; durch das Waschen können 20 bis 30 Proz. N-Verbb. aus der Hefe gelöst werden. Bakterienreiches W. wirkt schädlich. *Ld.*

J. J. van Hest. Quantitative Bestimmung der Hefenernte aus der Stickstoffaufnahme der Hefe und die Beziehung zwischen Alkoholbildung und Stickstoffaufnahme[5]). — Bestimmt man den N-Gehalt der Würze vor und nach der Gärung, so ist, wenn diese regelmäßig verlaufen ist, die Berechnung der Hefeernte möglich. Die Bildung von A. ist umgekehrt proportional der N-Aufnahme. Die während der Gärung sich bildenden Hefezellen liefern bei dieser biologischen Funktion keinen oder sehr wenig A. Nach dem dritten Gärungstage, wenn Ernährung und Vermehrung aufhören und die jungen Zellen ausgewachsen sind, ist die Menge der arbeitsfähigen Hefezellen am größten, dann muß auch die Menge des A. größer sein. Die N-Bestimmung gestattet demnach die Hefeaussaat und das Verhältnis des erzeugten A. und aufgenommenen N zu finden. *Ld.*

J. J. van Hest. Beiträge zur Kenntnis wilder Hefen[6]). — Zwei Arten kleiner *Hefen* aus getrübten Bieren werden beschrieben, die, in

[1]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 512—514; Zeitschr. Zuckerind. Böhm. 28, 566—572. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 3, 460; JB. f. 1903, S. 1901. — [3]) Zeitschr. ges. Brauw. 26, 701—706; Ref. Chem. Centr. 75, I, 394—395. — [4]) Zeitschr. ges. Brauw. 26, 787—788; Ref. Chem. Centr. 75, I, 395. — [5]) Wochenschr. f. Brauerei 21, 1—3; Ref. Chem. Centr. 75, I, 601. — [6]) Zeitschr. ges. Brauw. 26, 808—814; Ref. Chem. Centr. 75, I, 395.

Reinkulturen auf Bier und Würze übertragen, diese trübe machten; die eine, *Saccharomyces pinophthorus melodus*, verleiht dem Biere apfelartigen Geruch und erzeugt bei der Gärung viel brennbares Gas, die andere, *Saccharomyces pinophthora enervans*, verdirbt Geruch und Geschmack des Bieres nicht in dem Maße, wie die erste. Beide erzeugen auf Milchzuckergelatine Säure und Gas. Beide Hefen wurden in der Luft der Umgebung der Brauerei gefunden. *Ld.*

Carl Bergsten. Bestimmung der Anzahl der wilden Hefen in der Stellhefe mittels Vortrocknung durch Chlorcalcium[1]). — Bergsten empfiehlt Verreiben der Hefe mit gepulvertem $CaCl_2$, um die normale Hefe zum Absterben zu bringen. Die in W. gelöste, mit steriler Würze verd. Masse dient für Tropfen- oder Gelatineplattenkultur. *Ld.*

Lindner. Bestimmung der Anzahl der wilden Hefen in der Stellhefe[2]). Bemerkung zu vorstehender Arbeit[3]). — Es soll, wie Bergsten getan, ermittelt werden, welche Dauer der Einw. des $CaCl_2$ die Kulturhefezellen tötet, und nicht für jede Hefeanalyse dasselbe Schema angewendet werden. Bei der $CaCl_2$-Behandlung geht auch eine Anzahl wilder Hefen zugrunde, die zu berücksichtigen sind, zumal, wenn das Verhältnis zwischen Kultur- und wilden Hefen festzustellen ist. *Ld.*

M. Emm. Pozzi-Escot. Untersuchungen über eine Hefe aus dem Zuckerrohr von Nicaragua[4]). — In einer Melasseprobe wurden Hefezellen von besonderer Form gefunden, die Glucose und Maltose nur unvollständig vergären, Lactose und Galactose nur verbrennen, durch hohen Zuckergehalt nicht geschädigt werden. *Ld.*

Eduard Buchner und Sigurd Mitscherlich. Herstellung glycogenarmer Hefe und deren Anwendung zum Zuckernachweis im Harn[5]). — Die untergärige *Hefe* der Brauereien hat einen schwankenden Glycogengehalt, der sich bei manchen Versuchen durch die Selbstgärung bemerkbar macht. Läßt man abgepreßte und gesiebte Hefe in dünner Schicht an der Luft liegen, so ist bei 2° nach 1 Tage, bei 20° in 8 Stdn, bei 35 bis 45° schon nach 3 bis 4 Stdn. das Glycogen verschwunden, ohne daß die Gärkraft vermindert wird. Die Luft scheint dabei ohne Wirkung zu sein, wahrscheinlich hydrolysiert ein Enzym das Glycogen, die entstehende Dextrose wird von der Hefe verbraucht. — Für die Zuckerbestimmung im Harn läßt sich nunmehr ein glycogenfreies Dauerpräparat herstellen, das den Anforderungen entspricht. *Ld.*

O. Hinsberg und E. Roos. Nachtrag zu der Abhandlung über einige Bestandteile der Hefe[6]). — Die in einer früheren Abhandlung[7]) gegebene Vorschrift zur Herstellung von Hefefett wird etwas abgeändert. Eine wiederholte Untersuchung der festen Fettsäuren dieses Fettes ergab wesentlich Palmitinsäure und wenig von einer Säure mit höherem C-Gehalt. Die medizinischen Wirkungen des Hefefettes müssen den ungesättigten Säuren zugeschrieben werden. *Ld.*

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei, **21**, 8; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 601. — [2]) Wochenschr. f. Brauerei **21**, 8—9; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 601. — [3]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [4]) Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **21**, 1007—1008; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1661—1662. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **42**, 554—562. — [6]) Daselbst, S. 189—192. — [7]) Daselbst **38**, 1; JB. f. 1903, S. 1897.

J. Grüss. Untersuchungen über die Atmung und Atmungsenzyme der Hefe[1]). — Aus den Ergebnissen der Versuche kann man schließen, daß das Hefeprotoplasma unter gleichen Bedingungen aus rechts- und linksdrehendem Zucker gleichviel Glycogen erzeugt; Galactose gibt nur wenig, Arabinose kein Glycogen in den Zellen. Das Hefeplasma scheint das Glycogen erst nach der Spaltung des Zuckermol. durch die Zymase bilden zu können. Bei der Atmung scheint das Glycogen in Glucose und diese in CO_2 und wechselnde Mengen von A. umgewandelt zu werden. Das Zuckermol. wird gespalten, die Atomkomplexe CH(OH) werden von Plasmamicellen gebunden und als Glycogen ausgeschieden, darauf entsteht ein hydrolysierendes Enzym, welches das Glycogen in Glucose umsetzt, die als Atmungsmaterial verbraucht wird. Nur in lebhafter Gärtätigkeit begriffene Zellen unterdrücken die Oxydaserk. Die Atmungsenergie nimmt stark zu, nachdem die Hefe eine Zeitlang während der Gärung ohne Zusammenhang mit der Luft war. Die Hemmung der Oxydaserk. erfolgt, wenn die Atmungsenergie relativ hoch ist, also unmittelbar nach energisch verlaufener Gärung, wo das Zuckermol. am stärksten gespalten wird; das geschieht bei der Glycogenbildung. Nach einer Hypothese des Vfs. entsteht das Glycogen bei der Spaltung des Zuckers durch Zymase; es wird bei der Atmung zu Glucose invertiert und diese durch Hydrogenase und Oxydase gespalten und verbrannt. Sauerstoffübertragungen durch die Salze des Tetramethyl-p-phenylendiamins an oxydationsfähige Substanzen lassen sich auf verschiedene Art ausführen; das Amin nimmt leicht O auf und gibt ihn leicht ab; dies gibt ein Bild von der Tätigkeit der Oxydase. Dieses Amin kann auch zur Feststellung der Oxydationsfähigkeit einiger Substanzen verwendet werden. Eine Erhöhung der katalytischen Kraft der Hefe wird durch erhöhte Atmungsenergie unmittelbar nach der Gärung durch die Hydrogenase hervorgerufen. Der Hefereduktionskörper ist mit dem Philothion von Rey-Pailhade identisch. Der Begriff Hydrogenase ist weitergehend als Philothion und Reduktionskörper, die nur unmittelbare Wirkungen bezeichnen. Wirkt Zymase W. addierend, so ist die Hydrogenase Gegenenzym zur Oxydase; wirkt die Zymase nur spaltend, so besteht neben der Zymase auch die Hydrogenase. Die Oxydase ist also das Gegenenzym zur Hydrogenase, indem sie den durch die Tätigkeit der letzteren frei werdenden H bindet. *L.*

W. Henneberg. Studien über das Verhalten einiger Kulturheferassen bei verschiedenen Temperaturen. Ein Beitrag zur Enzymtätigkeit, zur Lebensdauer, Haltbarkeit und zum Absterben der Hefen[2]). — Vf. beschreibt zuerst die Merkmale der toten Zellen, dann das Absterben der *Hefen* beim Erhitzen, bei Chloroformzusatz und beim Hunger. Das Glycogen wird am schnellsten und vollständigsten bei 38 bis 42° veratmet, in durch Chloroform abgetöteter Hefe verläuft die Vergärung sehr stürmisch. Tote Zellen behalten das Glycogen monatelang, die Diastase wirkt also nicht außerhalb der Zelle weiter. Die Glycogen-

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 27, 686—692, 699—704, 721—724, 734—739, 752—755, 769—772; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1577—1578. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 27, 96—97, 105—106, 116—117, 126—127, 135—136, 146—147, 160—161, 173, 182—183, 194—195, 205—207, 213—214, 226, 239; Ref. Chem. Centr. 75, II, 52—54.

diastase scheint bei 45° abzusterben. Starke Ansammlung von Glycogen ist vielleicht pathologisch. Chloroform lähmt die Glycogenvergärung. Bei Gegenwart von Rohrzucker verschwindet aus den durch Chloroform abgetöteten Hefen das Glycogen nicht. An der Luft wachsende Zellen sind fettreich, ferner Hefen aus dem Lagerfaß und Hefe Frohberg in Würze. Das Fett verschwindet aus fettreichen Zellen nicht, es findet sich öfter zugleich mit Glycogen. Die Heferassen zeigen verschieden schnelle Selbstverdauung. Die Peptasewirkung ist wesentlich abhängig von der Temperatur und Hefemenge; bei 64 bis 75° wird die Peptase unwirksam; getrocknete $2^1/_2$ Jahr alte Hefe enthielt noch ungeschwächte Peptase. Alle bisher geprüften Hefen enthalten Katalase, diese wird bei 64° unwirksam. Zymase war in verflüssigter Hefe von allen Enzymen zuerst unwirksam, Invertin war darin lange nachzuweisen, es wird bei 70 bis 80° unwirksam. In Büchsen fest gepreßte Hefe zeigte bei 38 bis 52° nie Fäulnis, wohl aber bei niederen Temperaturen. Die bei 49° verflüssigte Hefe läßt keine Fäulnis aufkommen, wahrscheinlich infolge wirksamer Enzyme. In verflüssigter Hefe können eingeimpfte Hefezellen und Milchsäurebazillen sich sehr gut entwickeln. *Ld.*

Marie Leschtsch. Gärung und Atmung verschiedener Hefearten in Rollkulturen[1]). — Hinsichtlich der Ausscheidung von CO_2 in Rollkulturen auf Gärungssubstraten zerfallen die Heferassen in drei Typen, deren Vertreter Saccharomyces cerevisiae, Saccharomyces Pombe und Saccharomyces membranaefaciens darstellen. *Ld.*

J. Warschawsky. Die Atmung und Gärung der verschiedenen Arten abgetöteter Hefe[2]). — In den Hefearten, die Alkoholgärung hervorrufen und auf gärfähigen Nährsubstraten gezogen wurden, bildete sich Zymase. In diesen Hefearten bildete sich auf nicht vergärbaren Substraten keine Zymase. Das Verhältnis $CO_2 : O$ war stets kleiner als 1. *Ld.*

S. Kostytschew. Über Atmungsenzyme der Schimmelpilze[3]). — Versuche, die zur Aufklärung der Widersprüche bezüglich der Identität zwischen anaërober Atmung und Gärung angestellt wurden, haben folgendes ergeben: 1. Absorption von O, sowie CO_2-Ausscheidung beim Atmungsprozeß sind wenigstens zum Teil durch spezifische Enzyme bewirkt. 2. Die CO_2-Ausscheidung bei O-Abschluß erfolgt durch ein mit Buchners Zymase nicht identisches Enzym. Die Anschauung von Stoklasa und Czerny[4]) über Bildung von Zymase bei aëroben Organismen ist nicht ganz richtig. 3. Das Enzym der anaëroben Atmung findet sich auch bei Objekten, die unter vorzüglichen Aërationsbedingungen gelebt haben, deshalb darf man nicht annehmen, daß anaërobe Atmung das Anfangsstadium der normalen Atmung ist, denn 4. es gelingt, das Acetonpräparat bei O-Abschluß unwirksam zu machen, bei O-Zutritt gelingt das nicht. *Ld.*

N. A. Maximow. Zur Frage über die Atmung[5]). — Der Saft aus dem Mycel von Aspergillus niger zeigt einen der Atmung analogen

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 12, II, 649—659; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1330. — [2]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 12, II, 400—407; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1331. — [3]) Ber. deutsch. botan. Ges. 22, 207—215; Ref. Chem. Centr. 75, II, 48—49. — [4]) Ber. 36, 622; JB. f. 1903; S. 1900. — [5]) Ber. deutsch. botan. Ges. 22, 225—235; Ref. Chem. Centr. 75, II, 49.

Gaswechsel, welcher das Resultat von Enzymwirkung ist. Zwei voneinander unabhängige Enzyme rufen CO_2-Ausscheidung und O-Aufnahme hervor, das erste ist der Zymase analog, das zweite ist eine Oxydase. Das CO_2 abspaltende Enzym arbeitet gleich energisch an der Luft und im Wasserstoff. *Ld.*

Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer. Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung [1]). — Bei den Versuchen über zellfreie *Gärung* ist es niemals gelungen, sämtlichen Zucker in Form von Alkohol und CO_2 zu gewinnen; 13 bis 16 Proz. entzogen sich dieser Zers. Es ist nun gelungen, Essigsäure und Milchsäure bei der Gärung durch Preßsaft aus Bierunterhefe nachzuweisen. Die Milchsäure spielt bei der Zuckerspaltung eine große Rolle und tritt wahrscheinlich als Zwischenprod. der alkoh. Gärung auf. Meisenheimer ist der Ansicht, daß der Zerfall der C-Kette der Säurespaltung des Acetessigesters ähnlich sein dürfte; als Zwischenprod. käme dann eine Dioxy-γ-ketonsäure in Betracht. Das merkwürdige Verhalten des Preßsaftes, der bald das Verschwinden, bald die Bildung der Milchsäure bewirkt, wird einfach durch die Annahme zweier Fermente erklärt, von denen das eine den Zucker in Milchsäure spaltet, das andere die Zers. in Alkohol und CO_2 bewirkt. *Ld.*

Arthur Harden und William John Young. Gärversuche mit Preßsaft aus obergäriger Hefe [2]). — Aus den angestellten Versuchen ergibt sich, daß der einzige Unterschied zwischen den aus obergäriger und aus untergäriger *Hefe* dargestellten Preßsäften in der geringeren Intensität der durch den Preßsaft aus obergäriger Hefe in Glucose-Lsgg. hervorgerufenen Gärung liegt; im übrigen scheinen sich beide Preßsäfte gleich zu verhalten. Die bei der Vergärung der Glucose eintretende Veränderung scheint eine wirkliche alkoh. Gärung zu sein. Mit ihr dürfte eine andere Veränderung parallel gehen, bei der ein Teil des Zuckers in nicht reduzierende Stoffe übergeführt wird, die durch Hydrolyse in reduzierenden Zucker verwandelt werden können. Die Natur dieser Substanzen, sowie ihr Entstehen ist noch nicht klar. *Ld.*

Lindet und P. Marsais. Über das Verhältnis von Alkohol zur Kohlensäure im Verlaufe der Gärung [3]). — Die angestellten Versuche lehren, daß das Verhältnis A.: CO_2 im Verlaufe der Gärung fortschreitend kleiner wird und nahezu die Einheit erreicht (1,08 am Beginn, 0,97 gegen das Ende), Temperatur und Acidität der Fl. üben darauf keinen merklichen Einfluß. Das Überwiegen des A. am Beginn, der Kohlensäure im weiteren Verlaufe sind vielleicht der Bildung der Hefe und der accessorischen Prodd. zuzuschreiben. *Ld.*

M. Emm. Pozzi-Escot. Untersuchungen über die Bildung von Schwefelwasserstoff bei der alkoholischen Gärung [4]). — Eine S, Sulfat oder Sulfit enthaltende gärende Fl. produziert H_2S, die Bildung dieses Gases ist immer an eine Störung der Lebensfunktionen der Hefe gebunden. *Ld.*

---

[1]) Ber. **37**, 417—428. — [2]) Daselbst, S. 1052—1070. — [3]) Compt. rend. **139**, 1223—1225. — [4]) Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **21**, 1071—1073; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1661.

Bohuslav Rayman und Karel Kruis. Über den Ursprung des Amylalkohols in gegorenen Flüssigkeiten [1]). — Unter gewissen Bedingungen können *Hefen* ohne Mitwirkung von Bakterien *Amylalkohol* erzeugen. Dazu gehören bestimmte Kohlenhydrate und Nährlsgg. von bestimmter Zus. Rohrzucker und Fruchtzucker gaben mit Sacchar. cer. L. keinen Amylalkohol, dagegen wurde aus Glucose und Gerstenmost Amylalkohol erhalten. *Ld.*

Th. Bokorny. Über die Fruchtätherbildung bei der alkoholischen Gärung [2]). — Versuche, welche zur Beantwortung der Frage, ob die Fruchtätherbildung bei der alkoh. *Gärung* durch das gewöhnliche Gärungsferment gebildet werde, angestellt wurden, haben ergeben, daß die Fruchtäther ein ebenso konstantes Nebenprod. der alkoh. Gärung sind wie Glycerin und Bernsteinsäure, und daß ihre Bildung mit der Wirkung der Zymase zusammenfällt. *Ld.*

W. Seifert und R. Reisch. Zur Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung [3]). — Die Glycerinbildung ist während der intensivsten *Gärung* und Hefevermehrung am größten, findet daher in den ersten Gärungsstadien statt, gegen Schluß der Gärung sinkt sie fast auf Null; sie hängt mit der Alkoholbildung nicht zusammen. Das Glycerin ist nicht ein Gärungsprod., sondern ein Stoffwechselprod. der Hefe, dessen Menge von Lebensenergie und Eigenart derselben abhängt. Viel A. vermag die Glycerinbildung abzuschwächen, aber nicht ganz zu verhindern. Stoffe, welche die Lebensenergie der Hefe steigern, bewirken erhöhte Glycerinbildung. *Ld.*

Leonid Iwanoff. Über das Verhalten der Eiweißstoffe bei der alkoholischen Gärung [4]). — Die Untersuchung lehrt, daß die Eiweißzers. an der alkoh. *Gärung*, sowie an der intramolekularen und höchstwahrscheinlich normalen Atmung keinen Anteil nimmt. *Ld.*

Leopold Nathan. Über den Einfluß der Metalle auf gärende Flüssigkeiten [5]). — Apfelmoste zeigen bei der *Gärung* größere Widerstandskraft gegen Metalle als Bierwürzen. Besonders gärungshemmend erwiesen sich: Neusilber, Cu, Zn, Messing, Bronze und schwarzes Eisen, zu den mittleren Giften für Hefe gehören Sn und Pb, während Celluloid, poliertes Fe, Glas, Hartgummi, Ag, Au, poliertes Sn, Weißblech, Al, Ni und einige Legierungen teilweise indifferent, teilweise schwach giftig sind. Die Beschaffenheit der Metalloberfläche ist von großem Einfluß. *Ld.*

Henri Alliot und Gilbert Gimel. Die Wirkung der Oxydationsmittel auf die Reinheit der industriellen Gärungen [6]). — Bei den industriellen *Gärungen* sind insbesondere die anaëroben Bakterien schädlich. Versuche mit Oxydationsmitteln: Hypochloriten, Eisenchlorid, $KClO_3$, $KClO_4$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 und H_2O_2 ergaben, daß H_2O_2 am kräftigsten baktericid wirkt; praktisch verwendbar sind in erster Linie

[1]) Akad. d. Wissensch. Böhmens 1903; Ref. Chem. Centr. 75, I, 736. — [2]) Chemikerzeit. 28, 301—302. — [3]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 12, II, 574—584; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1330. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 464—492; Ber. deutsch. botan. Ges. 22, 203—206; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1661. — [5]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 12, II, 93—94; Ref. Chem. Centr. 75, II, 374—375. — [6]) Compt. rend. 138, 911—913.

$CaCl_2O_2$ und MnO_2. Das Wachstum der Hefe wird durch dieselben begünstigt. *Ld.*

A. J. J. Vandevelde. Untersuchungen über den Einfluß starker Salzlösungen auf die Gärkraft und Gärenergie [1]). — Bei manchen Salzen ist sowohl Gärkraft als Gärungsenergie von Konz. und osmotischem Drucke ganz unabhängig, bei anderen nimmt bei starker Konz. die Energie ab, freilich nicht proportional der Konz. Bei einigen Salzen scheint die Energie mit dem osmotischen Drucke zusammenzuhängen, aber sehr unregelmäßig. Der Einfluß der Salze scheint nicht physiologischer Natur zu sein, sie wirken wahrscheinlich stärker auf die Zymase als auf die Hefezellen ein. *Ld.*

J. Laborde. Über das Ferment der Krankheit der schal gewordenen oder umgeschlagenen Weine [2]). — Aus den angestellten Versuchen kann man schließen, daß im *Weine* Rassen von fadenförmigen Fermenten leben, die zugleich Mannit erzeugen und das Umschlagen verursachen. *Ld.*

Julius Stoklasa. Beiträge zur Kenntnis der aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten gärungserregenden Enzyme [3]). — Im wesentlichen eine Polemik gegen Cohnheim [4]). *Ld.*

Otto Cohnheim. Über Kohlenhydratverbrennung. II. Mitteilung. Die aktivierende Substanz des Pankreas [5]). — Cohnheim hat früher [6]) mitgeteilt, daß die Muskeln des Hundes und der Katze ein glycolytisches Ferment enthalten, das der Aktivierung durch *Pankreas* bedarf. Der Pankreasaktivator ist eine kochbeständige, in W., in 96%igem A. l., in Ä. unl. Substanz, daher kein Ferment, er ist dem Adrenalin, Jodothyrin, Sekretin ähnlich und stimmt mit dem von Magnus [7]) in der Leber entdeckten Körper überein. Setzt man gleichen Mengen von Muskelsaft und Zucker steigende Pankreasmengen zu, so nimmt die Wirkung erst zu und dann wieder ab; für die Erklärung dieser Erscheinung bietet sich ein gutes Analogon in Ehrlichs Komplementablenkung. Bluthaltiges Muskelfleisch zeigt Glycolyse ohne Pankreaszusatz; das Blutserum enthält selbst einen Aktivator. Stoklasa [8]) könnte diese Beobachtung als Bestätigung seiner Angaben auffassen; das ist aber nicht der Fall, weil bei der Muskelglycolyse keine erhebliche Bildung von CO_2 beobachtet wird. *Ld.*

Eugen Šimaček. Ein Beitrag zu Cohnheims Kohlenhydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas; zugleich eine Gegenkritik [9]). — Es wird nachgewiesen, daß Bacillus coli comm., der auf Kohlenhydratlsgg. gut gedeiht, nie Glycolyse vortäuscht; Cohnheim [10]) hätte, wenn er mehr Pankreassaft verwendet hätte, durch diesen allein Glycolyse erzielen können. *Ld.*

---

[1]) Handlingen van het zevende Vlaamsch Natur- en Geneeskundig Congres, Gent 1903; Ref. Chem. Centr. 75, I, 527—528. — [2]) Compt. rend. 138, 228—231. — [3]) Centralbl. f. Physiol. 17, 465—477; Ref. Chem. Centr. 75, I, 48. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 39, 336; JB. f. 1903, S. 1902. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 401—409. — [6]) JB. f. 1903, S. 1902. — [7]) Siehe diesen JB., S. 2127. — [8]) JB. f. 1903, S. 1900. — [9]) Centralbl. f. Physiol. 17, 477—485; Ref. Chem. Centr. 75, I, 48. — [10]) Zeitschr. physiol. Chem. 39, 336; JB. f. 1903, S. 1902.

E. F. Terroine. Studie über das Gesetz der Maltasewirkung. Einfluß der Konzentration der Maltose [1]). — Der Einfluß der Konz. der *Maltose* kann ausgedrückt werden durch die Gleichung: $v = k \frac{a}{1 + ma}$. v bedeutet die Geschwindigkeit der Hydrolyse, a die Konz.; k und m sind Konstanten, die von den Versuchsbedingungen und dem Ferment abhängen. Es ist dasselbe Gesetz, das für Invertin, Emulsin, Amylase und Trypsin gilt. *Ld.*

Ch. Philoche. Studien über die Wirkung der Maltase. Konstanz des Fermentes [2]). — Durch Versuche, in denen *Maltase* auf Lsgg. von Maltose mit verschiedenen Mengen von Glucose bei 40° einwirkte, wurde ermittelt, daß sich die Wirksamkeit des Fermentes während der ersten 24 Stunden nicht ändert, daß das Ferment somit unverändert bleibt. *Ld.*

Ch. Philoche. Studien über die Wirkung der Maltase. Konstanz des Fermentes. Einfluß der Reaktionsprodukte [3]). — Im Anschluß an frühere Versuche [4]) wurden neue angestellt, bei denen wieder *Maltase* auf Maltose einwirkte, und wenn die Hydrolyse aufzuhören schien, neuerdings Maltose zugesetzt wurde. Auch hier wurde die Konstanz des Fermentes erwiesen; die Wirkung desselben wird durch Glucose nur wenig beeinflußt. *Ld.*

L. Borchardt. Über das zuckerbildende Ferment der Leber [5]). — In der Hundeleber findet sich bisweilen nur Traubenzucker, in anderen Fällen noch Maltose und Isomaltose. Bei der Spaltung des *Glycogens* mit wäss. Leberextrakt entstehen Achroodextrine und Traubenzucker, Maltose und Isomaltose, wie es scheint, nur in geringer Menge. Dieselben Prodd. liefert Glycogen bei der Digestion mit Rinderserum. Behandlung der Leber- und Serumfermente mit A., sowie Erwärmen auf 55° schwächt nur die Maltasewirkung. Bei gleichen Mengen wirkt die Leber kräftiger als das Serum. *Ld.*

F. Röhmann. Über das zuckerbildende Ferment der Leber [6]). — Aus dem *Glycogen* entstehen in der Leber nach dem Tode dieselben Prodd. wie durch bakterienfreie Extrakte der blutfreien Leber. Leberextrakte verhalten sich gegen A. und Wärme wie Blutserum. Das zuckerbildende Enzym der Leber ist also wesentlich dasselbe wie das des Blutes, ersteres spaltet aber energischer Stärke und Maltose. *Ld.*

A. Brachin. Kritische Studie der Methoden zum Nachweis der Lactase [7]). — Es wurden geprüft die polarimetrische, die Kupferkali-Methode, die Methode von Fischer und die jodometrische Methode. Dieselben gestatten, die Spaltung der Lactose nachzuweisen, und die letzten 3 Methoden, zusammen angewendet, lassen den Gang der diastatischen Wirkung in zufriedenstellender Weise verfolgen. *Ld.*

A. Brachin. Untersuchungen über die Lactase [8]). — Die *Lactase* ist sehr verbreitet im Pflanzenreich, sie wird schon bei einer Tem-

---

[1]) Compt. rend. **138**, 778—779. — [2]) Daselbst, S. 779—781. — [3]) Daselbst, S. 1634—1636. — [4]) Vgl. das vorausgehende Ref. — [5]) Pflügers Arch. **100**, 259—297; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 108. — [6]) Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1903, II, S. 440; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1663. — [7]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 195—203. — [8]) Daselbst S. 300—308.

peratur zerstört, die um 10° niedriger ist als jene, bei der das Emulsin zerstört wird. Die Wirksamkeit der Lactase hört schon auf, wenn die Fl. 0,24 Proz. Essigsäure enthält, Emulsin verträgt die 5fache Menge. *Ld.*

H. Bierry u. Gmo-Salazar. Untersuchungen über die tierische Lactase[1]). — Die *Lactase* wurde im Darme des Hundes, des Kalbes, des Kaninchens und des Schafes gefunden; sie kommt beim Hunde im ganzen Dünndarm nahezu gleichmäßig verteilt vor, dagegen fehlt sie im Magen und Dickdarm. Geringe Säuremengen erhöhen ihre Wirksamkeit, Alkalien wirken selbst in geringen Dosen hemmend. Im Fötus der Kuh und des Schafes wurde Lactase nachgewiesen, sie ist in der Zelle der Dünndarmschleimhaut enthalten. *Ld.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die Trehalase; ihr allgemeines Vorkommen in den Pilzen[2]). — Die *Trehalase* ist allgemein in den Geweben der Pilze verbreitet; ihre Anwesenheit und ihr Verschwinden hängen mit dem Verbrauch und der Aufspeicherung der Trehalose als Reservematerial zusammen. *Ld.*

Rudolf Fürstl von Teichek. Studien über die Verteilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes[3]). — Das Malzkorn wurde in Endosperm, Graskeim und Wurzelkeim mechanisch zerlegt und aus jedem dieser Anteile durch Glycerin das Enzym extrahiert, bestimmt und auf seine Wirkung untersucht. Es finden sich von der Diastase

in dem Endosperm	80,74	Proz.
„ „ Graskeim	10,93	„
„ „ Würzelchen	8,33	„

Die Diastase aus dem Endosperm verflüssigt Stärkekleister, der sodann Fehlingsche Lsg. reichlich red., die Diastase aus dem Graskeim bringt diese Wirkungen noch rascher hervor, die Diastase aus dem Wurzelkeim verflüssigt auffallend rasch den Kleister, aber sie wirkt nicht verzuckernd. *Ld.*

Alfred Pollak. Die stärkeabbauenden Enzyme im Grünmalz[4]). — Der stärker einsetzende Eiweißabbau (angenommen, er wäre durch die Bakterienwirkung bedingt und nicht umgekehrt diese vielleicht nur durch intensivere lokale Wärmeentw.) erzeugte einen Überschuß von verflüssigender *Diastase*, bei weiterer langsamer Entw. wird erst das Verzuckerungsvermögen in erhöhtem Maße gebildet, zum Teil wahrscheinlich auf Kosten der verflüssigenden Modifikation. Bayerisches Malz verhielt sich auf der Darre anders als Pilsener Malz. Bei normaler Darrung nahm Fermentativvermögen dem Steigen der Temperatur entsprechend zuerst langsam, gegen Schluß rasch ab. *Ld.*

Deutsche Diamalt-Gesellschaft m. b. H. in München. Verfahren zur Herstellung eines diastasereichen Produktes aus Grünmalz unter Vermeidung der Auflösung der bitter schmeckenden Stoffe der Keime und Hülsen des Malzes. [D. R.-P. Nr. 151255][5]). — Das zerkleinerte Grünmalz wird mit kaltem W. auf einem Rüttelsieb in der

---

[1]) Compt. rend. **139**, 381—384. — [2]) Daselbst, S. 874—876. — [3]) Chem. Ind. **27**, 270—275. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei **21**, 317—319; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 376. — [5]) Patentbl. **25**, 901.

Weise behandelt, daß die Keime und Hülsen auf dem Siebe zurückbleiben. Die durch das Sieb gegangene Fl. wird im luftverd. Raume unter gleichzeitiger Verdampfung des W. verzuckert. *Oett.*

John Simpson Ford. Notiz über die Hydrolyse der Stärke durch Diastase [1]). — Gegenüber Ling [2]) weist Ford durch Versuche nach, daß das Proportionalitätsgesetz von Kjeldahl [3]) für die *Diastase* des Extraktes aus Gerste, sowie für jene aus Luftmalz und Darrmalz gilt. *Ld.*

Bernard F. Davis und Arthur R. Ling. Wirkung der Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister [4]). — Im Anschluß an frühere Untersuchungen [5]) angestellte Versuche haben ergeben, daß durch Erhitzen einer Diastaselsg. die Wirkung des Fermentes geschwächt und das Ferment dauernd verändert wird. Diese Änderung scheint unter 60° zu beginnen, bei Steigerung der Temperatur zuzunehmen, so daß eine auf 68 bis 70° erhitzte Fermentlsg. die größte Menge von d-Glucose erzeugt; Erhitzen auf noch höhere Temperaturen schwächt die Wirkung des Fermentes bedeutend ab. Wenn in einer Lsg. das Maximum von d-Glucose entstanden ist, so nimmt deren Menge dann offenbar durch die kondensierende Wirkung des Fermentes ab. *Ld.*

P. Petit. Einfluß der Acidität auf die Enzyme [6]). — Es wird allgemein angenommen, daß die Gerste ein Enzym enthält, das Stärkekleister verzuckert, aber nicht verflüssigt, und daß das Verflüssigungsvermögen sich erst bei der Keimung einstellt. Aus angestellten Versuchen wird geschlossen, daß das saccharifizierende Enzym in der Gerste in einer Verb. enthalten ist, die durch Säuren zerlegt wird, und daß eine Änderung der Acidität dieses Enzym befähigt, den Kleister zu verflüssigen. *Ld.*

P. Petit. Wirkung der Wärme und der Acidität auf die Amylase [7]). — Ein mit schwacher Sodalsg. bereiteter Malzauszug liefert ein alkalisch reagierendes Filtrat, dessen Wirksamkeit durch Zusatz kleiner Mengen Milchsäure erhöht werden kann; bei vorsichtig fortgesetztem Säurezusatz entsteht zuerst eine Trübung, dann ein Niederschlag, der sich wieder löst. Dieser Niederschlag löst sich nach dem Trocknen nur zum Teil in verd. Säuren, sowie Alkalien; die Lsgg. wirken saccharifizierend. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß das Alkali die *Amylase* aus einer unl. Verb. mit Milchsäure frei macht. *Ld.*

P. Petit. Wirkung der Wärme und der Acidität auf gelöste Amylase [8]). — Es wurden Versuche mit wäss. Malzauszug, der durch Zusatz von HCl bzw. $NaOH$ auf verschiedene Acidität gebracht war, angestellt. Bei bestimmter Acidität erfolgt beim Erhitzen im Wasserbade Koagulation, bei stärkerer Acidität nur Trübung, bei noch stärkerer Acidität bleibt die Fl. klar. Beim Erhitzen nimmt die Acidität zu, sobald Koagulation erfolgt, wird sie konstant. Bisweilen tritt beim Erhitzen NH_3 auf, das spricht dafür, daß die Acidität wenigstens teilweise nicht durch saure Phosphate bedingt ist. Die Wirkung der Malz-

[1]) Chem. Soc. J. 85, 980—983. — [2]) Journ. Federat. Inst. Brewing 8, 445. — [3]) JB. f. 1880, S. 1122. — [4]) Chem. Soc. J. 85, 16—29. — [5]) Journ. Federat. Inst. Brewing 8, 475. — [6]) Compt. rend. 138, 1003—1004. — [7]) Daselbst, S. 1231—1233. — [8]) Daselbst, S. 1716—1718.

auszüge ist am größten bei jener Acidität, bei der Koagulation beim Erhitzen eintritt. *Ld.*

Jean Effront. Wirkung der Amidosäuren auf die Amylase [1]). — Die Amidosäuren begünstigen die Wirkung der *Amylase* auf die Stärke in hohem Grade, während Amine und Amide diese Wirkung hemmen. Möglicherweise spielen die Amidosäuren bei der Entw. des Keimes eines Rolle, indem sie, solange noch wenig Amylase vorhanden, deren Einw. auf die Stärke unterstützen. *Ld.*

Jean Effront. Über die Amylase [2]). — Effront hatte gezeigt, daß das Asparagin die Wirkung der *Malzdiastase* erhöht [3]); John S. Ford gelangt zu entgegengesetzten Resultaten, daraufhin hat Effront eine neue Untersuchung durchgeführt, aus der sich ergibt, daß die Amidosäuren die *Amylase* günstig beeinflussen, daß ihre Wirkung von der Temperatur und Alkalinität des Mediums unabhängig ist, und daß sich ihre Wirkung auf Stärke verschiedener Herkunft erstreckt. *Ld.*

S. Sawamura. Über die Mikroben des Nukamiso [4]). — *Nukamiso*, das Prod. einer freiwilligen Gärung einer Mischung von Reiskleie, Kochsalz und W., dient zum Erweichen und Würzen von Früchten und Wurzeln. Durch die Gärung werden Zucker und Säuren in mäßiger Menge gebildet; aus dem Prod. wurden 4 Bazillen und 1 Hefe isoliert. Der Zucker wird durch eine Mesentericusart gebildet, ebenso das charakteristische Aroma, der stärkste Säurebildner ist wahrscheinlich eine neue Spezies. Die vorhandene Saccharomycesart beschleunigt wahrscheinlich nur die Bakterientätigkeit. *Ld.*

W. Omelianski. Über die Trennung der Wasserstoff- und Methangärung der Cellulose [5]). — Zu einer früher aufgestellten Theorie über die Trennung der CH_4- und H-Gärung werden nun die experimentellen Ermittelungen mitgeteilt. Wird das Nährsubstrat reichlich mit lebensfähigen Bazillen der CH_4- und H-Gärung im Stadium der reinen CH_4-Gärung, wenn die Sporen des H-Bazillus noch im Ruhezustande sind, abgeimpft, so sind nach einer Reihe von Impfungen die Keime des H-Bazillus ganz ausgeschlossen. Abimpfungen mit Erhitzen auf 75°, das die Methangärung vernichtet, lieferten H-Gärung. Die H-Gärung kommt meistens nicht zur Entw., wenn die Methangärung Platz greift. *Ld.*

M. Ascoli u. A. Bonfanti. Über Blutserumdiastasen und Antidiastasen [6]). — Im Blutserum ist eine Vielheit nicht nur successive, sondern auch gleichzeitig spez. auf verschiedene Stärkearten einwirkender diastatischer Fermente vorhanden. Durch immunisatorische Behandlung von Kaninchen mit Pankreatin ist es möglich, im inaktivierten Serum eine *Antidiastase* nachzuweisen; ihre Bildung ist nicht konstant, bei längerer Immunisierung kann sie wieder verschwinden. Die Antidiastase wirkt in verschiedenem Maße auf die Blutdiastasen anderer Tiere, nicht auf frisches Serum des eigenen Tieres. Bei einigen behandelten Tieren nahm die amylolytische Wirkung des frischen Serums

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1230—1233. — [2]) Monit. scientif. [4] 18, 561—565. — [3]) JB. f. 1893, S. 1996. — [4]) Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**, 83—88; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 253—254. — [5]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. **11**, II, 369—377; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 825. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. **43**, 156—164.

ab, diese Abnahme scheint nicht mit der Bildung von Antiamylase zusammenzuhängen. *Ld.*

Enzyme, welche Glucoside, Ester und Glyceride spalten. — J. H. Kastle und Eloise Chesley McCaw. Über das Schicksal des myronsauren Kaliums im tierischen Organismus und dessen Hydrolyse durch die Fermente der Leber [1]). — Nach subcutaner Einverleibung einer Lsg. von *myronsaurem Kalium* erscheint dieses bald im Harn, nicht so, wenn dasselbe per os in den Organismus gelangt. Die Leber vieler Tiere enthält ein Ferment, welches das myronsaure Kalium hydrolysiert; es scheint, daß zuerst Zucker abgespalten und der Rest dann in Senföl und $KHSO_4$ zerlegt wird. *Ld.*

R. Magnus. Zur Wirkungsweise des esterspaltenden Fermentes (Lipase) der Leber [2]). — C. Schmidt [3]) hat gezeigt, daß im Lebersaft ein esterspaltendes Ferment vorhanden ist, das durch Kochen zerstört wird und aussalzbar ist. Versuche, dieses Ferment möglichst rein darzustellen, lehrten, daß dasselbe im Verlaufe der Reinigung unwirksam wurde, z. B. durch Dialyse, doch wurde die Lsg. desselben wieder wirksam, wenn man gekochten Lebersaft zusetzt. Bei der Dialyse geht eine Hilfssubstanz (Coferment) fort, das durch Kochen zerstörbare Ferment bleibt zurück; jedes für sich ist unwirksam, vereinigt wirken sie esterspaltend. *Ld.*

J. H. Kastle, Marius Early Johnston und Elias Elvove. Die Hydrolyse des Äthylbutyrats durch Lipase [4]). — Versuche mit einer klaren Lsg. von aus Schweinsleber bereiteter *Lipase* ergaben, daß die Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten der Hydrolyse durch die frei gewordene Säure bedingt ist. Die Hydrolyse des Äthylbutyrats durch Lipase ist ein monomol. Prozeß, der durch die frei werdende Säure beeinflußt wird. Mittlerer Temperaturkoëffizient der Geschwindigkeit 1,69. Die Konzentration des Äthylbutyrats ist innerhalb gewisser Grenzen ohne Einfluß auf die hydrolysierte Menge desselben. Das hydrolytische Vermögen der Lipase übertrifft bei weitem das des KHO und der ClH in bezug auf Äthylbutyrat in verd. Lsg. Die Lipase gehört zu den wahren Katalysatoren. *Ld.*

W. Boldireff. Das fettspaltende Ferment des Darmsaftes [5]). — Reiner Darmsaft aus einer Darmfistel enthielt ein fettspaltendes Ferment; der durch das Chamberlain-Pasteursche Filter durchgelassene Saft war noch fettspaltend. Kalomel und Thymol hinderten die Wirkung nicht. *Ld.*

Oxydierende und reduzierende Enzyme. — R. Chodat und A. Bach. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle [6]). VII. Einiges über die chemische Natur der Oxydasen [7]). — Aso [8]) suchte zu beweisen, daß das oxydierende jodentbindende Prinzip in den Pflanzensäften mit den eigentlichen Oxydasen nicht identisch sei, er hält es für salpetrige Säure. Genaue Unter-

---

[1]) Amer. Chem. J. 32, 372—376. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 149—154. — [3]) Inaug.-Dissert., Heidelberg 1901. — [4]) Amer. Chem. J. 31, 521—550. — [5]) Centralbl. f. Physiol. 18, 460—461; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1476. — [6]) Ber. 37, 36—43. — [7]) Vgl. Ber. 36, 606; JB. f. 1903, S. 1907 f. — [8]) Beihefte z. botan. Centr.-Bl. 15, 208.

suchung reinster Oxydasepräparate ergab die vollständige Abwesenheit von salpetriger Säure. Diese Präparate zeigen kaum eine deutliche Eiweißrk., enthalten aber reichlich gummiartige Stoffe. *Ld.*

A. Bach und R. Chodat. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle [1]). VIII. Über die Wirkungsweise der Peroxydase [2]). — Versuche mit Peroxydasepräparaten, die frei von anderen Enzymen waren, ergaben, daß *Peroxydase* und H_2O_2 in konstantem Verhältnis an der Rk. beteiligt sind, und daß beide im Oxydationsprozeß verbraucht werden. Bei der Aktivierung des H_2O_2 verhält sich die Peroxydase als eine definierte chemische Verbindung, die mit dem letzteren in konstantem Verhältnis reagiert. *Ld.*

A. Bach und R. Chodat. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle [3]). IX. Geschwindigkeit der Peroxydasereaktion [4]). — Versuche haben ergeben, daß die Geschwindigkeit der Peroxydaserk. dem Gesetz der Massenwirkung folgt, sofern die Rk. nicht durch die auftretenden Prodd. gestört wird. Die Peroxydase ist ein Ferment, das sich von anderen Fermenten dadurch unterscheidet, daß sie bei der H_2O_2-Aktivierung rasch und völlig verbraucht wird. *Ld.*

A. Bach. Über die Wirkungsweise der Peroxydase bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoffsäure [5]). — *Peroxydase* bewirkt bei der Oxydation des HJ durch H_2O_2 Vergrößerung der Umsetzung, die mit der Konz. jedes der beiden bis zu einem Maximum wächst. Man ist zur Annahme berechtigt, daß Peroxydase, JH und H_2O_2 miteinander in bestimmtem Verhältnis reagieren. Ähnliche Relation zwischen Ferment und Substrat ist auch bei hydrolytischen Fermenten beobachtet worden. Bezüglich des Einflusses der Peroxydase- und JH-Konz. wurde festgestellt, daß für gleiche Umsatzvergrößerung das Prod. aus den Peroxydase- und JH-Konzz. eine Konstante, daher das Aktivierungsvermögen der Peroxydase ihrer Konz. umgekehrt, der des JH direkt proportional ist. Die Vergrößerung des Umsatzes ist der Quadratwurzel aus den JH-Konzz. genau proportional. Ein anderes Peroxydasepräparat ergab eine andere Gesetzmäßigkeit: Nach Erreichung des Peroxydasemaximums ist die Umsatzvergrößerung der JH-Konz. proportional. Aus den Resultaten kann man schließen, daß das erste Oxydasepräparat 2 Katalysatoren enthält, deren einer H_2O_2 bei der Oxydation von JH, nicht aber bei der des Pyrogallols aktiviert. Dieser Schluß wurde durch das Verhalten der Peroxydasen aus Iris germanica und Asparagus officinalis bestätigt. Freies Jod, sowie H_2O_2 greifen Peroxydase verhältnismäßig langsam an, bei gleichzeitiger Einw. der beiden wird sie rasch zerstört. Für vollständige Ausnutzung der Peroxydase ist eine bestimmte Acidität erforderlich. Die durch Peroxydase bewirkte Umsatzvergrößerung nimmt mit steigender Temperatur stets ab. Die Aufstellung von Gesetzen der Fermentwirkung ist völlig aussichtslos, solange man nicht mit chemischen Individuen, sondern mit unbekannten, veränderlichen Gemischen zu tun hat. *Ld.*

---

[1]) Ber. 37, 1342—1348. — [2]) Vgl. das vorausgehende Ref. — [3]) Ber. 37, 2434—2440. — [4]) Vgl. das vorausgehende Ref. — [5]) Ber. 37, 3785—3800.

Gabriel Bertrand. Einwirkung der Laccase auf das Guajacol [1]). — Bei der Fortsetzung früherer Untersuchungen über die *Laccase* [2]) wurde zunächst ermittelt, daß das Guajacol als Reagens auf Laccase pienen kann; es liefert bei der Oxydation durch dieses Enzym Tetraguajacochinon, $(C_6H_3-O-OCH_3)_4$, das durch nascierenden H leicht in Tetraguajacohydrochinon übergeführt wird. Die Laccase vermag demnach zugleich Oxydation und Kondensation zu bewirken. *Ld.*

C. Gessard. Über die durch die Wirkung der Tyrosinase aufeinander folgenden Farbreaktionen [3]). — Bei der Einw. der *Tyrosinase* auf *Tyrosin* sind 2 Phasen zu unterscheiden; die erste allein gehört der Enzymwirkung an, nämlich der Übergang in Rosa, dann Rot; nach einiger Zeit erfolgt Violettfärbung, endlich scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab und die Fl. wird farblos. Dabei entstehen 2 verschiedene Prodd., welche durch ihre Farbrkk. charakterisiert werden. *Ld.*

Neumann Wender. Die Hefekatalase. Ein Beitrag zur Kenntnis der Hefeenzyme [4]). — Sowohl ober- als auch untergärige Hefen enthalten ein Wasserstoffsuperoxyd zers. Enzym, die *Hefekatalase*; dieselbe ist nur innerhalb der Zelle wirksam und läßt sich aus der unverletzten Zelle nicht ausziehen; die katalytische Wirkung wird durch Abtöten der Hefezellen nicht aufgehoben. Die Hefekatalase kann trocken bis 100° erhitzt werden, ohne unwirksam zu werden, feucht erhitzt, verliert sie bei 68 bis 72° ihre Wirksamkeit. Proteolytische Enzyme wirken auf sie nicht ein, dagegen vernichten die allgemeinen Enzymgifte zumeist ihre Wirksamkeit. *Ld.*

W. Issajew. Über die Hefekatalase [5]). — In der Hefe existiert ein besonderes Enzym, *Katalase*, das, mit W. oder Glycerin extrahiert, mit A. gefällt werden kann; es zers. H_2O_2. Diese Zers. ist eine katalytische, das Enzym bleibt unverändert; die Rk. ist erster Ordnung, aber nur in erster Annäherung. Verschiedene Substanzen, wie Salze, Säuren, Basen, üben je nach ihrer Natur verschiedenen Einfluß aus. *Ld.*

W. Issajew. Über die Hefeoxydase [6]). — Die Hefe enthält ein Oxydationsenzym, welches ausgezogen und gefällt werden kann; es oxydiert die in der Hefe enthaltenen leicht oxydierbaren Stoffe, sowie zugesetzte Stoffe, z. B. Polyphenole. Der Oxydasegehalt der Hefe scheint gering zu sein, Oberhefe scheint mehr Oxydase zu enthalten als Unterhefe. *Ld.*

N. Wender und D. Lewin. Die katalytischen Eigenschaften des Getreides und der Mehle [7]). — Durch Messung des aus H_2O_2 frei gemachten O wurde nachgewiesen, daß die katalytisch wirkenden Enzyme beim Keimungsprozeß keine Vermehrung erfahren; es gelang, durch geeignete Temperatur die diastatischen Eigenschaften zu vernichten, die katalytischen zu erhalten; mehrere Reagenzien wirken zerstörend. Sowohl zerkleinerte Getreidekörner wie deren Mahlprodd. wirken kräftig auf H_2O_2. Kleie wirkt kräftiger katalytisch als Mehl derselben Getreidesorte; die aus den äußeren Partien des Kornes ge-

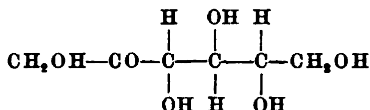
[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 185—190. — [2]) JB. f. 1895, S. 2699. — [3]) Compt. rend. **138**, 774—775. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 300—301, 322—323. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem **42**, 102—116. — [6]) Daselbst, S. 132—140. — [7]) Österr. Chemikerzeit. **7**, 173—175; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1530.

wonnenen Mehle sind reicher an Katalasen als die aus den inneren Partien, dem Endosperm entstammenden Mehle. Ein Mehl katalysiert um so weniger, je feiner es ist, dies kann zur Unterscheidung der Mehlsorten verwendet werden. *Ld.*

Em. Bourquelot und L. Marchadier. Untersuchung der durch ein indirekt oxydierendes Ferment (Anaërooxydase) auf Vanillin und Morphin ausgeübten Reaktion [1]). — Die indirekt oxydierenden Fermente (*Anaërooxydasen*) erzeugen aus Vanillin *Dehydrodivanillin* und aus salzsaurem Morphin salzsaures *Oxymorphin*, diese Prodd. erzeugen auch die direkten Oxydasen. Beide Arten der Oxydasen werden selbst durch beträchtliche Mengen von A. in ihrer Wirkung nicht beeinträchtigt, dagegen wirken schon kleine Mengen von Blausäure hemmend; gegen Wärmewirkung sind beide weniger empfindlich als andere Fermente. Man kann annehmen, daß die Aërooxydasen Gemenge von Anaërooxydase und einem anderen Ferment oder einem besonderen Peroxyd sind. *Ld.*

R. Lerat. Oxydation des Vanillins durch das oxydierende Ferment der Pilze und des arabischen Gummis [2]). — Bourquelot [3]) hat beobachtet, daß aus einer Vanillinlsg. durch das oxydierende Pilzferment eine grauweiße Verb. gefällt wird. Dieselbe ist nach der Untersuchung von Lerat das von Tiemann beschriebene *Dehydrodivanillin* [4]). *Ld.*

G. Bertrand. Biochemische Studie über das Sorbosebakterium (bactérie du sorbose [5]). — Nach einer historischen Einleitung über die viel bearbeitete Sorbose-Frage werden die eigenen Untersuchungen mitgeteilt, welche zu folgenden Schlußfolgerungen geführt haben. Die *Sorbose* ist in den Vogelbeeren nicht enthalten, sie entsteht in dem Safte derselben aus dem Sorbit durch Oxydation unter dem Einflusse eines aëroben Bakteriums, welches *Sorbosebakterium* genannt wird. Dieser Umstand war früher nicht bekannt, und das ist die Ursache der Mißerfolge vieler, welche versucht haben, die Sorbose darzustellen. Man kann diesen Zucker erhalten durch Kultur des Bakteriums im Vogelbeersaft oder in einer mit Sorbit versetzten Nährlösung. Bertrand stellt auf Grund seiner Untersuchungen für die Sorbose folgende Formel auf:



Das Sorbosebakterium oxydiert außer dem Sorbit auch andere mehrwertige Alkohole, es oxydiert eine sekundäre Gruppe zur Ketongruppe und ermöglicht daher die Darst. zahlreicher Zucker aus der Lävulosereihe. Da diese durch Natriumamalgam in 2 stereoisomere Alkohole umgewandelt werden können, so hat man darin ein Mittel, gewisse mehrwertige Alkohole in die Stereoisomeren überzuführen. So wurde aus dem Sorbit d-Idit, aus dem inaktiven Erythrit d-Erythrit erhalten.

[1]) Compt. rend. 138, 1432—1434; J. Pharm. Chim. [6] 20, 5—10. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 19, 10—14. — [3]) Daselbst 4, 446; JB. f. 1896, S. 1992. — [4]) JB. f. 1885, S. 1307. — [5]) Ann. chim. phys. [8] 3, 181—288.

Durch dieses kombinierte Verfahren kann man von einem Aldehydzucker zu einem Ketonzucker gelangen. Das genannte Bakterium oxydiert nur mehrwertige Alkohole von bestimmter Struktur, man kann es daher zur Trennung eines Alkoholgemenges, sowie zur Feststellung der Struktur eines mehrwertigen A. verwenden. Das Bakterium oxydiert auch Aldehyd- und Ketonzucker, die ersteren verwandelt es in die korrespondierenden einbasischen Säuren, die letzteren zerstört es, ohne daß charakteristische Prodd. entstehen. Ist ein Aldehydzucker, der eine sekundäre Gruppe enthält, zur Säure oxydiert, so wird weiter die sekundäre Gruppe zur Ketongruppe oxydiert. So wurde aus der Glucose Oxygluconsäure erhalten und genau untersucht. Für die Bereitung und das Studium der Zuckerarten ist das Sorbosebakterium ein wichtiges Reagens. *Ld.*

W. Rullmann. Über Reaktionen des oxydierenden Enzyms der Kuh- und Frauenmilch [1]). — Eine Prüfung der zum Nachweis des oxydierenden Enzyms der *Milch* verwendeten Rkk. mit Guajaktinktur, Methylenblau und Paraphenylendiamin ergab, daß sowohl für Kuhmilch, als auch für Frauenmilch die Rk. mit dem Paraphenylendiamin, als Schichtrk. angestellt, am schärfsten und sichersten ist. *Ld.*

A. J. J. Vandevelde und G. Leboucq. Neue Untersuchungen über die Katalasereaktion in physiologischen Flüssigkeiten [2]). — Die Theorie von Pozzi-Escot, daß *Katalase* eine reduzierende Diastase sei, ist zu verwerfen, dies geht aus Untersuchungen von Bach und Chodat [3]) hervor. Versuche mit Harn, Blut, Eiter und anderen physiologischen Fll. haben ergeben, daß die Katalaserk. durch Blutkörperchen hervorgebracht wird, sie ist viel empfindlicher als die Guajak-Terpentinrk. und kann daher zum Nachweis von Blutelementen in physiologischen Fll. dienen, sowie zum Nachweis von Blutflecken. Ein positiver Ausfall der Rk. bei der Harnuntersuchung beweist die Anwesenheit von Blutkörperchen. *Ld.*

An. Medwedew. Die oxydativen Leistungen der tierischen Gewebe [4]). — Vf. hält das oxydierende Ferment der Leber für einen Eiweißkörper, weil es durch Trypsin zerstört wird. Die Resultate früherer Untersuchungen [5]) über die Oxydation von Salicylaldehyd durch Leberferment werden ergänzt; das Vol. des Reaktionsgemisches im alkalischen Medium hat keinen Einfluß auf die Menge des Oxydationsprod. *Ld.*

F. Battelli und L. Stern. Katalasegehalt der verschiedenen tierischen Gewebe [6]). — Verschiedene Organe des Frosches und des Meerschweinchens wurden mit H_2O_2 behandelt, der frei gemachte O gemessen; es ergaben sich sehr große Unterschiede in den Resultaten, der Gehalt an *Katalase* ist also in den verschiedenen Organen sehr verschieden; er hängt offenbar mit den speziellen chemischen Funktionen der Organe zusammen. Andererseits scheint die Katalase auch in Beziehung zu stehen zur Intensität der Erscheinungen des allgemeinen Metabolismus. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 81—88. — [2]) Handelingen van het zevende Vlaamsche Natuur- en Geneeskundig Congres Gent 1903; Ref. Chem. Centr. 75, I, 196. — [3]) Ber. 36, 1756; JB. f. 1903, S. 1908. — [4]) Pflügers Arch. 103, 403—428; Ref. Chem. Centr. 75, II, 548. — [5]) Pflügers Arch. 81, 540 (1900). — [6]) Compt. rend. 138, 923—924.

J. E. Abelous und J. Aloy. Über die Anwesenheit einer oxydierend-reduzierenden Diastase bei den Pflanzen [1]). — Die Vff. haben vor kurzem im tierischen Organismus eine *Diastase* nachgewiesen, welche gewisse Substanzen, wie z. B. Salicylaldehyd, dadurch oxydiert, daß sie den nötigen Sauerstoff anderen Verbb. entzieht, sie also reduziert. Dieselben oxydierend-reduzierenden Eigenschaften besitzt auch der durch Auspressen von Kartoffeln erhaltene Saft. Derselbe oxydiert Salicylaldehyd, wenn gleichzeitig Kaliumchlorat oder -nitrat zugegen sind, die red. werden. Die Versuche gehen mit Kaliumnitrat schlechter, wahrscheinlich weil das entstehende Nitrit ein Gift für die Diastase ist. Durch Kochen verliert die Diastase ihre Oxydationswirkung. Es gibt also sowohl im Pflanzen- wie im Tierreich oxydierend-reduzierende Diastasen. Neben diesen enthalten aber die Pflanzen auch noch Oxydasen vom Typus der Laccase, welche die Tätigkeit der oxydierend-reduzierenden Diastase unterdrücken können, indem sie die Sauerstoffverbb. in diesen Säften widerstandsfähig machen. *Hz.*

J. E. Abelous. Über das Vorkommen eines oxydierenden und reduzierenden Ferments in den Pflanzen. Bedingungen seiner Wirkung [2]). — Vf. hat mit J. Aloy [3]) im tierischen Organismus ein Ferment aufgefunden, das oxydierend und zugleich reduzierend wirkt; es red. O-Verbb., und der frei gewordene O vermag Salicylaldehyd zu oxydieren. Dieses Ferment kommt auch in den Kartoffeln vor. Der Saft derselben wirkt auf $KClO_3$ reduzierend, der frei werdende O oxydierend auf Salicylaldehyd. *Ld.*

Emm. Pozzi-Escot. Über das gleichzeitige Vorkommen von oxydierenden und reduzierenden Diastasen in der lebenden Zelle und das Oxydationsvermögen der Reduktasen [4]). — Prioritätsreklamation gegen Abelous und Aloy [5]). *Hz.*

M. Emm. Pozzi-Escot. Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch das Philothion und die Hefereduktasen [6]). — Ein Gemisch von W., A. und nicht gepreßter Hefe liefert nach 30- bis 40stündigem Stehen ein Filtrat, das Nitrobenzol zu Anilin red. *Ld.*

J. E. Abelous und H. Ribaut. Über die Nichtexistenz des Philothions, einer angeblich Schwefel reduzierenden Diastase [7]). — Pozzi-Escot hat angegeben, daß der Schwefelwasserstoff, der sich in der Kälte entwickelt, wenn man Schwefel mit einem tierischen Organextrakt oder Bierhefe mischt, der Wirkung einer reduzierenden Diastase, des *Philothions* [8]), zuzuschreiben ist. Demgegenüber stellen Vff. fest, daß es sich bei der Schwefelwasserstoffentwickelung um eine einfache chemische Rk. und nicht um eine diastatische Wirkung handelt, und daß das Philothion nicht existiert. *Hz.*

J. de Rey-Pailhade. Neue Untersuchungen über das Philothion [9]). — Das *Philothion* wird in der Wärme unter dem Einfluß schwacher Alkalicarbonate zerstört. Philothion gibt bei der Einw. sehr schwacher

[1]) Compt. rend. 138, 381—384. — [2]) Daselbst, S. 1619—1620. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Compt. rend. 138, 511. — [5]) Siehe vorstehendes Referat. — [6]) Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. 21, 1073—1075; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1646—1647; vgl. JB. f. 1903, S. 1909. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 31, 698—701. — [8]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1909. — [9]) Bull. soc. chim. [3] 31, 987—991.

Säuren und in der Wärme ein Coagulum, das noch die Eigenschaft besitzt, auf Schwefel zu wirken. Dieses Coagulum verliert seine Aktivität in der Wärme durch schwache Alkalicarbonate, aber nicht durch stärkere Säuren. Die lebenden Organe geben dem Eiweiß bei der Aufspeicherung und der Umwandlung in intracellulares Eiweiß einen neuen chemischen Charakter, nämlich den, Schwefel bei einer niedrigeren Temperatur anzugreifen. Die Rk. des Schwefels auf Eiweiß gestattet, Eiweiß von Serumeiweiß zu unterscheiden, das Eieiweiß unter die intracellularen Eiweißkörper zu klassifizieren und die chemische Veränderung des Serumeiweißes bei seiner Verwandlung in der lebenden Zelle zu verfolgen. *Hz.*

Gerinnungsenzyme. — Alberto Scala. Über die wahrscheinliche chemische Konstitution der Labdiastase[1]). — Die Phosphorsäure ist in den *Diastasen* nicht in Ätherbindung, sondern an die NH_2-Gruppen gebunden, vorhanden. In den Diastasequecksilberverbb. vertritt das Hg den H der NH_2-Gruppen. Die Diastase ist eine Albumose. Die freie, sowie die an Hg gebundene Diastase verändert sich durch Oxydation. Bei gelinder Oxydation lösen sich die NH_2-Gruppen als NH_3 los, bei Oxydation mit $KMnO_4$ als NH_3 und HNO_2. Die NH_2-Gruppen sind die aktiven Gruppen der Diastasen. Sowohl Hg wie Säuren bewahren die NH_2-Gruppen vor Oxydation und erhalten die Diastasen möglichst unverändert. *Ld.*

Ivar Bang. Über die Labwirkung des Blutserums[2]). — Fuld und Spiro[3]) haben nachgewiesen, daß das *Blutserum* eine labende und eine labhemmende Substanz enthält, wovon die erstere mit dem Euglobulin sich ausfällen läßt. Bang hat diese Angabe bestätigt und gezeigt, daß auch gewöhnliches *Chymosin* beim Aussalzen mit Ammoniumsulfat in der Euglobulinfraktion enthalten ist. Das Globulin vermag demnach andere Körper mit ganz verschiedenen Fällungsgrenzen mit niederzureißen. *Ld.*

Sigval Schmidt-Nielsen. Die Enzyme, namentlich das Chymosin, Chymosinogen und Antichymosin in ihrem Verhalten zu konzentriertem elektrischen Licht[4]). — Die Untersuchungen lehren, daß sowohl *Chymosin*, *Chymosinogen*, sowie die *Antikörper des Blutserums* vom konz. elektrischen Licht leicht beeinflußt werden. *Ld.*

Sigval Schmidt-Nielsen. Wirkung der Radiumstrahlen auf Chymosin[5]). — Radiumstrahlen bewirken eine nur sehr schwache Abnahme der Wirksamkeit des *Chymosins*. *Ld.*

Sigval Schmidt-Nielsen. Weiteres über die Wirkung der Radiumstrahlen auf Chymosin[6]). — Bei Versuchen, welche 3 Monate andauerten, ließ sich durch die Einw. der Radiumstrahlen auf *Chymosin* keine vermehrte Abnahme der Wirksamkeit nachweisen. *Ld.*

E. Sachse u. Co. in Leipzig-Reudnitz. Verfahren zur Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteils des Blutegels. [D. R.-P.

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **36**, 941—974; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1019. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 395—396. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **31**, 132 (1901). — [4]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 355—376. — [5]) Daselbst, S. 398—400. — [6]) Daselbst **6**, 175—176; vgl. das vorausgehende Referat.

Nr. 147637][1]). — Gründlicher als nach dem Verfahren des Patentes Nr. 136103[2]) werden die fremden Eiweißstoffe aus dem Egelauszuge entfernt, wenn man denselben zunächst erhitzt und dann das Filtrat ansäuert. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 150805][3]) wird der Egelextrakt zur Entfernung der Eiweißstoffe den Dämpfen einer leicht flüchtigen organischen Substanz, [$CHCl_3$, $(C_2H_5)_2O$, CS_2] bei Zimmerwärme ausgesetzt. *Ott.*

A. Fernbach und J. Wolff. Untersuchungen über Stärkegerinnung[4]). — In der Pflanzenzelle bildet sich feste Stärke durch die Wirkung eines diastatischen Enzyms; dieses ist im Stadium der Entwickelung der Pflanze aufzufinden. Im noch grünen, Milchsaft enthaltenden Getreidekorn wurde die *Amylokoagulase* angetroffen, welche l. Kartoffelstärke zur Gerinnung bringt. Dieses Enzym verliert nach 5 Minuten langem Erhitzen auf 63° seine Wirksamkeit; das Koagulationsvermögen nimmt mit dem Sinken der Temperatur zu, das Verflüssigungsvermögen nimmt ab. Am besten geht die Koagulation bei 8° vor sich, bei 20° wird sie nicht mehr beobachtet. Säuren und Alkalien hindern, sehr geringe Sodamengen unterstützen das Koagulationsvermögen. *Ld.*

A. Fernbach und J. Wolff. Über enzymatische Stärkegerinnung[5]). — Bei der Fortsetzung früherer Untersuchungen[6]) wurde ermittelt, daß die Stärkegerinnung nur erfolgt, wenn die Stärke verflüssigt ist, dieser Zustand wird durch ein verflüssigendes Enzym herbeigeführt. Der Ausdruck *Amylokoagulase*, durch welchen Verflüssigungs- und Gerinnungswirkung ausgedrückt wurden, muß daher für die letztere Wirkung vorbehalten werden. *Ld.*

Proteolytische Enzyme. — A. Kossel und H. D. Dakin. Über die Arginase[7]). — In der Darmschleimhaut und in der Leber findet sich ein Ferment, welches das Arginin in Ornithin und Harnstoff zerlegt, dasselbe wird *Arginase* genannt. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Zerlegung erfolgt, steht im Gegensatz zur Widerstandsfähigkeit des Arginins gegen siedende Säuren. *Ld.*

A. Kossel und H. D. Dakin. Weitere Untersuchungen über fermentative Harnstoffbildung[8]). — Zu weiteren Untersuchungen über *Arginase*[9]) wurde durch Fällen des Leberpreßsaftes mit A. und Ä. ein haltbares Arginasepulver hergestellt. Die Untersuchung der Organe auf Arginase ergab, daß der Leber die kräftigste Arginasewirkung zukommt, eine schwächere der Niere, der Thymus und den Lymphdrüsen, noch geringere der Darmschleimhaut, schwache oder zweifelhafte dem Blute und den Muskeln, keine der Milz, den Nebennieren und dem Pankreasfistelsaft. Durch lange dauernde Einw. eines gereinigten Extraktes der Dünndarmschleimhaut auf Clupeïn wurde neben anderen Spaltungsprodd. ein Proton erhalten, für das die Bezeichnung *β-Clupeon* vorgeschlagen wird, dasselbe liefert bei der Spaltung mit siedender verd. H_2SO_4 Ornithin. Im Körper der Säugetiere findet sich also ein Ferment, das ein-

[1]) Patentbl. 25, 114. — [2]) Daselbst 23, 1653. — [3]) Daselbst 25, 791. — [4]) Ann. Inst. Pasteur 18, 3; Ref. Chem. Centr. 75, II, 47; vgl. auch JB. f. 1903, S. 1912. — [5]) Compt. rend. 139, 1217—1219. — [6]) Vgl. das vorangehende Referat. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 321—331. — [8]) Daselbst 42, 181—188. — [9]) Vgl. das vorausgehende Referat.

fache Eiweißkörper an einer oder mehreren Argininгruppen angreift, die harnstoffbildende Gruppe wird entweder als Harnstoff herausgelöst oder anders umgewandelt. Der Ornithinrest wird erst beim nachträglichen Kochen mit Säuren abgespalten. Die Arginase spielt bei dieser Umwandlung keine Rolle. *Ld.*

K. Shiga. Über einige Hefefermente[1]). — V. Lehmann[2]) hat ermittelt, daß bei der Selbstverdauung der *Hefe* eine Umbildung der Alloxurbasen vor sich geht. Versuche von Shiga lehren, daß das Xanthin bei der Autolyse stets zunahm, das Guanin dagegen zersetzt wurde. Das Adenin und Hypoxanthin verhielten sich in verschiedenen Versuchen verschieden, in einigen wurde Zunahme, in anderen Abnahme beobachtet. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Hefe wirksame *Arginase* enthält. *Ld.*

Walter Jones und C. L. Partridge. Über die Guanase[3]). — Das Pankreas enthält ein Enzym, das Guanin in Xanthin überführen kann und daher *Guanase* genannt wird. Dasselbe findet sich auch in Thymus und Nebenniere, nicht in der Milz. Bei der Selbstverdauung der Milz wird Adenin in Hypoxanthin auch bei Abwesenheit von Guanase übergeführt, diesen Vorgang kann man einem anderen, in Thymus, Nebenniere und Pankreas vorkommenden Ferment *(Adenase)* zuschreiben. *Ld.*

Alfred Schittenhelm. Über die Harnsäurebildung in Gewebsauszügen[4]). — Schittenhelm stellt fest, daß *Adenin* und *Guanin*, ganz so, wie es Spitzer[5]) für die Oxypurine fand, in Milz-, Leber- und Lungenextraktlsgg. nahezu quantitativ in Harnsäure übergehen; auch die an Thymusnucleïnsäure gebundenen Purinbasen tun dies. Die Oxydase, welche die Harnsäure bildet, wird durch Ammoniumsulfat ausgesalzen. *Ld.*

Alfred Schittenhelm. Über die Fermente des Nucleïnstoffwechsels[6]). — Im Gegensatz zu Jones und Partridge[7]) fand Schittenhelm, daß aus der Milz eine Fermentlsg. gewonnen werden kann, die freie *Purinbasen* in Harnsäure überzuführen vermag; die Harnsäurebildung findet statt in der Leber, Milz, Lunge und im Muskel; in der Thymusdrüse, im Darm, Blut und in der Niere findet sie nicht statt. Die Harnsäurebildung in den genannten Organen kommt durch die Tätigkeit zweier Fermente zustande, eines desamidierenden, das Guanin in Xanthin und Adenin in Hypoxanthin überführt, und eines oxydierenden, das Hypoxanthin zu Xanthin und dieses zu Harnsäure umwandelt. Die Abspaltung der *Nucleïnbasen* aus den *Nucleïnsäuren* erfolgt durch ein drittes Ferment. Aus der Niere wurde ein harnsäurezerstörendes Ferment gewonnen. *Ld.*

Jul. A. Grober. Bindung des Pepsins an Salzsäure, untersucht am Harnpepsin[8]). — Fibrinflocken, welche aus Harn Pepsin aufgenommen haben, kann dieses durch 0,25 %ige HCl entzogen werden. Kritische Temperatur der Fermentsalzsäure 66°, des Ferments allein 64°,

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 502—507. — [2]) Daselbst 9, 563. — [3]) Daselbst 42, 343—348. — [4]) Daselbst, S. 251—258. — [5]) Arch. Phys. 76, 192; JB. f. 1899, S. 1438. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 228—239. — [7]) Vgl. die vorausgehenden Referate. — [8]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 51, 103—117; Ref. Chem. Centr. 75, II, 133.

die HCl übt also Wärmeschutz aus, der durch eine Verbindung derselben mit dem Pepsin zu erklären ist. Magen- und Harnpepsin haben dieselbe kritische Temperatur, dies spricht für die Herkunft des letzteren aus den Verdauungsdrüsen. Titrationen mit Fibrin allein, andererseits mit fermentbeladenem Fibrin lehren, daß Fibrin und auch Pepsin HCl binden. Durch Fibrin, sowie durch gekochtes Hühnereiweiß kann dem Urin das Pepsin vollständig entzogen werden. *Ld.*

Amedeo Herlitzka. Über die Autodigestion des Pepsins [1]. — Pepsin, in ClH-haltigem W. gelöst, macht bei 48° eine Autodigestion durch, es verliert langsam seine Wirksamkeit unter gleichzeitigem Auftreten von Peptonen. Dieses Resultat ist eine Stütze für die Annahme, daß das Pepsin ein wahrer Eiweißkörper ist. *Ld.*

Julius Schütz. Über Hemmung der Pepsinwirkung durch Salze [2]. — Die Anionen wirken in viel größerem Maße hemmend auf die Pepsinverdauung als die Kationen, von den Kationen wirkt Na am stärksten; die Wirkung ist eine additive, doch überwiegt der Einfluß des Anions. Der Einfluß der elektrischen Ladung auf das Hemmungsvermögen ist gering. Nach einer Richtung hat sich Ähnlichkeit zwischen Enzymhemmungsvermögen und dem Fällungsvermögen der untersuchten Salze ergeben, nach einer anderen Richtung besteht keine Analogie. Die Versuchsresultate sprechen mehr für eine Beeinflussung des Enzyms, als für eine solche des Proteïns. *Ld.*

J. P. Pawlow und S. W. Parastschuk. Über die ein und demselben Eiweißferment zukommende proteolytische und milchkoagulierende Wirkung verschiedener Verdauungssäfte [3]. — Auf Grund mannigfacher Versuche kommen die Vff. zu dem Schluß, daß die proteolytische und die milchkoagulierende Wirkung ein und demselben Ferment angehören. *Ld.*

Ivar Bang. Sind die proteolytischen und milchkoagulierenden Fermentwirkungen Eigenschaften eines und desselben Ferments? [4]. — Bang ist der Meinung, daß die Untersuchungen von Pawlow und Parastschuk [5] nicht beweisen, daß die Labwirkung nur eine Eigenschaft des Pepsins sei. Man könne wohl annehmen, daß Lab und Pepsin verschiedene Fermente seien, obwohl letzteres auch milchkoagulierend wirke, allerdings nur bei saurer Rk. *Ld.*

M. Nakayama. Über das Erepsin [6]. — Versuche, welche angestellt wurden, um die Fragen zu entscheiden, ob Cohnheims *Erepsin* ein spez. Enzym ist und ob dasselbe in der Schleimhaut des Dünndarmes von Pflanzenfressern vorkommt, haben ergeben, daß das Trypsin eine tiefgreifende Spaltung der Nucleïnsäuren nicht herbeiführt und daß somit zwischen Erepsin und Trypsin ein prinzipieller Unterschied besteht. Beide Enzyme sind verschiedene Verbb. von ähnlicher Wirkung auf Peptone. In der Schleimhaut gewisser Pflanzenfresser findet sich ein dem Hundeerepsin sehr ähnliches Enzym. *Ld.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 51—57. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 406—411. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 42, 415—452. — [4]) Daselbst 43, 358—360. — [5]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 348—362.

Leo Pollak. Zur Frage der einheitlichen und spezifischen Natur des Pankreastrypsins[1]. — Ein Pankreasextrakt kann durch geeignete Behandlung mit Säure so verändert werden, daß es die Eiweißkörper des Serums, des Eiklars und Fibrins nicht verdaut, Gelatine jedoch verdaut. Die leimverdauende Kraft des *Trypsins* ist einem besonderen spez. Ferment *(Glutinase)* zuzuschreiben. Ein ausschließlich auf Serumeiweiß wirkendes Ferment konnte nicht isoliert werden, doch gelang es, das Verhältnis von Serum- zur Gelatineverdauung in der Trypsinlsg. so zu verschieben, daß letztere auf weniger als $^1/_8$ sank, während erstere fast unverändert blieb; dies wurde durch die in Pankreasinfusen beim Erhitzen über 70° entstehende Antiglutinase erreicht; diese hemmt vorzugsweise die Gelatineverdauung. Das bisher als einheitlich angesehene Trypsin des Pankreas ist demnach ein Fermentgemenge. Dieser Befund ist von Bedeutung für die Auffassung der proteolytischen Fermente, welche, wenn sich die Annahme einer weitergehenden Teilung bestätigt, den saccharifizierenden Fermenten anzureihen wären. *Ld.*

Karl Glässner. Über menschliches Pankreassekret[2]. — Die Untersuchung, welche an dem aus einer Fistel erhaltenen Sekret ausgeführt wurde, ergab folgendes: Die tägliche Menge betrug 500 bis 800 ccm; das Sekret enthält kein Trypsin, sondern eine Vorstufe desselben, die durch Darmsaft aktiviert wird. Das fettspaltende und diastatische Ferment werden durch Galle bzw. Darmsaft verstärkt, die Stärkespaltung geht nur bis zur Maltose, Disaccharide werden vom Pankreassekret nicht angegriffen. Saftmenge, Fermentmenge und Alkalescenz sind im nüchternen Zustande am geringsten, steigen nach der Mahlzeit an, erreichen in der 4. Stunde ihre Akme, sinken bis zur 8. Stunde der Verdauung ab. *Ld.*

E. Hekma. Umwandlung des Trypsinogens in Trypsin[3]. — Extrakte des Dünn- und Dickdarmes vom Schwein und der Katze enthalten einen Stoff, der das *Pankreastrypsinogen* schnell in *Trypsin* verwandelt. Am wirksamsten sind Extrakte des Duodenums und des oberen Teiles des Jejunums; der wirksame Stoff ist in der Epithelschicht der Darmwand enthalten. Lymphdrüsen und freie Leukocyten sind unwirksam, die Existenz einer „Kinase leucocytaire“ ist daher unwahrscheinlich. Die Milz von Katzen und Schweinen enthält keinen das *Trypsinogen* umwandelnden Stoff. Bakterien, die sich in Pankreassaft und wäss. Organextrakten entwickeln, bewirken diese Umwandlung, welche durch 2%ige FNa-Lsg. verhindert wird, Säuren, sowie Na_2CO_3 in mehr als 1%iger Lsg. wirken hemmend. *Ld.*

H. M. Vernon. Die peptonspaltenden Fermente des Pankreas und Darmes[4]. — Bezüglich der peptonspaltenden Wirkung der Fermente des Pankreas und Darmes ergab sich, daß die Zeit, in der bestimmte Peptonmengen gespalten werden, dem Gehalt der Lsg. zum Ferment umgekehrt proportional ist. Die Peptonspaltung durch Pankreasextrakte besorgt mehr das *Erepsin* als das *Trypsin*. Erepsin des Darmes und

---

[1]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 95—112. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **40**, 465—479. — [3]) Arch. Anat. Phys., physiol. Abt., 1904, S. 343—365; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 136. — [4]) J. of Physiology **30**, 330—369; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 390.

des Pankreas existieren nicht in l. Zymogenform. Trypsin ist stabiler in Glycerinextrakten, Erepsin in alkoh. Lsg. Bei 38° in 0,4%iger Na_2CO_3-Lsg. aufbewahrt, wird das Trypsin in den ersten 9 Stdn. viel schneller zerstört als das Erepsin. Das Pankreaserepsin ist leichter zersetzlich als das Darmerepsin. Pankreaserepsin ist leichter fällbar durch A. als Trypsin. Das Erepsin des Darmes ist von dem des Pankreas verschieden. Die Wirkung von Darm- und Pankreasextrakten wird durch Alkalescenzerhöhung beschleunigt, dabei wird das Darmferment schneller zerstört. Die Peptonspaltung durch Pankreasextrakte in 1,2%iger Na_2CO_3-Lsg. ist anfangs 14 mal so groß wie in W., schließlich ist doch die Menge des gespaltenen Peptons die gleiche. Extrakte der Schleimhaut wirken auf Fibrin wenig oder nicht, sehr wenig auf Eiereiweiß und die Proteïde des Serums; Pankreasextrakte hydrolysieren native Proteïde weniger als Wittes Pepton. *Ld.*

H. M. Vernon. Schutzwert der Proteïde und ihrer Spaltungsprodukte auf Trypsin[1]). — Die meisten Eiweißkörper, so Serumalbumin, Paraglobulin, Kristallin, Vitellin, Kaseïnogen, Syntonin, Protoalbumose, Deuteroalbumose, Antipepton, Wittes Pepton, schützen ebenso wie, nach den Beobachtungen von Biernacki, Albumosen, Amphopepton und Antipepton das *Trypsin* vor der Zerstörung durch Na_2CO_3. Hydrolysierte Eiweißkörper schützen etwas mehr als native, am meisten die Spaltungsprodd. der Eiweißkörper. Der Schutzwert der einzelnen Substanzen hängt allein von ihrem Vermögen, Alkali zu neutralisieren, ab; so schützen Asparaginsäure und Glycocoll etwas mehr als Eiweißkörper, Leucin und Hippursäure ebenso, Gallensäuren beträchtlich weniger, Harnstoff, Kreatin und die Zuckerarten gar nicht. Sind die sauren Radikale der Substanzen vorher durch Alkali neutralisiert, so verlieren sie ihren Schutzwert. Bisweilen verbinden sich Ferment- und Eiweißmol., so hat das Eiereiweiß stark antitryptische Wirkung, der digestive Wert des Ferments sinkt bei Anwesenheit von 0,05 bis 1 Proz. Eiereiweiß auf 29 bzw. 2,9 Proz. seines Normalwertes. *Ld.*

Hans Richard Weiß. Zur Kenntnis der Trypsinverdauung[2]). — Die Alkalisalze der Halogene stören die Trypsinverdauung nur äußerst wenig, am meisten ClNa, weniger ClK, am wenigsten die entsprechenden J- und Br-Verbb. Natriumoxalat hemmt stärker als NaCl. Die Sulfate hemmen stärker als die Chloride. Ohne Einfluß ist der Borax, entschieden fördernd wirkt Na_2HPO_4. *Ld.*

E. P. Cathcart. Die antitryptische Wirkung des normalen Blutserums[3]). — Sie findet sich im Zusammenhange mit der zwischen halber und ganzer $(NH_4)_2SO_4$-Sättigung fällbaren Albuminfraktion. Globuline wirken nicht antitryptisch. Die Wirkung geht schon bei ½stündigem Erwärmen der Albuminfraktion auf 55° verloren. Getrocknetes Albumin ist noch wirksam. *Ld.*

Walter Jones. Über das Enzym der Thymusdrüse[4]). — Jones hat das von Kutscher entdeckte Enzym der Thymusdrüse untersucht. Dasselbe kann frei von den l. Bestandteilen der Drüse erhalten werden;

---

[1]) J. of Physiology **31**, 346—358; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1160—1161. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **40**, 480—491. — [3]) J. of Physiology **31**, 497—506; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1662. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 101—108.

es zers. sehr schnell die Nucleoproteïde unter Bildung von H_3PO_4 und Xanthinbasen; die letzteren sind verschieden von denen, welche durch kochende Säuren aus Thymusnucleïnsäure gebildet werden. Im Gegensatz zum Trypsin wirkt es am besten in saurer Fl. In dem Gemisch der Spaltprodd. war weder Guanin, noch Adenin vorhanden, es wurden H_3PO_4, Xanthin und Hypoxanthin nachgewiesen. Das Xanthin hat seinen Ursprung sowohl in den Guanin, als in den Adenin gebenden Gruppen, man muß daher dem Enzym die Funktion zuschreiben, sowohl NH_2, als H durch OH zu ersetzen. *Ld.*

H. D. Dakin. Die Produkte der proteolytischen Wirkung eines in den Zellen der Nieren enthaltenen Enzyms[1]). — Hedin und Rowland[2]) haben in den Organen verschiedener Tiere proteolytische Enzyme nachgewiesen, die in saurer Lsg. wirksam sind. Vf. hat mit Preßsaft von Rinderniere und mit zerkleinerter Niere in saurer Lsg. experimentiert. Folgende Prodd. der Autolyse des Materials wurden nachgewiesen: NH_3, Alanin, α-Aminoisovaleriansäure, Leucin, α-Pyrrolidincarbonsäure, Phenylalanin, Tyrosin, Lysin, Histidin, Cystin, Hypoxanthin, Indolderivate und p-Nucleïn. Es handelt sich um die Prodd. eines intracellularen Enzyms, welche mit den bei gewöhnlicher tryptischer Verdauung entstehenden identisch sind. Das NH_3 stammt von Substanzen amidartiger Natur. Das am Beginn entstandene Tryptophan verwandelt sich allmählich in andere Substanzen, die nicht mehr mit Bromwasser reagieren. *Ld.*

Franz Erben. Bemerkungen zu der Abhandlung von O. Schumm: Über ein proteolytisches Ferment im Blute bei Leukämie[3]). — Anläßlich der Publikation von Schumm[4]) erinnert Erben daran, daß er schon früher auf einem viel direkteren Wege zu dem Resultat gekommen war, daß im leukämischen Blut ein proteolytisches Ferment enthalten sein müsse. *Ld.*

O. Schumm. Nachtrag zu meiner Abhandlung „Über ein proteolytisches Ferment im Blut bei myelogener Leukämie[5]). — Schumm erkennt die Priorität Erbens[6]) in bezug auf den Nachweis eines proteolytischen Ferments im leukämischen Blut an und ergänzt seine Angaben dahin, daß er als Prodd. fermentativer Eiweißspaltung in solchem Blut nachgewiesen hat: Albumosen, Pepton, Leucin, Tyrosin, Lysin, NH_3, Tryptophan. *Ld.*

A. J. J. Vandevelde, H. de Waele und E. Sugg. Über proteolytische Enzyme der Milch[7]). — Durch Anwendung von H_2O_2 wird eine Sterilisierung der Milch erzielt, welche die Enzyme nicht angreift; dadurch läßt sich die Ggw. eines proteolytischen Enzyms nachweisen, dessen Wirkung durch alkalische Rk. erhöht wird. Dem H_2O_2 muß eine eigene eiweißlösende Wirkung zuerkannt werden, die sich leicht von der enzymatischen trennen läßt. Die eingetretenen Änderungen in der Zus. der Milch lassen sich durch Präcipitation mit den zugehörigen Seris und durch Labfermentfällung nachweisen. *Ld.*

---

[1]) J. of Physiology 30, 84—96; Ref. Chem. Centr. 75, I, 108—109. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 32, 341, 531. — [3]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 461—462. — [4]) Daselbst 4, 452; JB. f. 1903, S. 1886. — [5]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 583. — [6]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [7]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 571—581.

S. H. Vines. Die Proteasen der Pflanzen[1]). — Vines schlägt vor, die Bezeichnung „Proteolyse" für die Gesamtheit der Eiweißverdauungsprozesse, „Peptonisierung" für die Umwandlung der höheren Eiweißstoffe in Albumosen und Peptone, „Peptolyse" für die weitere Zers. der Peptone zu gebrauchen. Nach einer Besprechung der neueren Forschungen auf dem Gebiete der Eiweißverdauung in den Pflanzen teilt er von seinen Untersuchungen folgendes mit: Die Proteolyse des *Papains* wird durch Antiseptica beeinflußt. Die Hefe bewirkt sowohl Peptolyse, wie Peptonisierung, sie enthält zwei verschieden ll. *Proteasen*; auch in den höheren Pilzen nimmt Vines zwei Proteasen an, von denen eines dem Trypsin, das andere dem Erepsin ähnlich ist. Es ist kaum zu bezweifeln, daß alle Pflanzen ein peptolytisches Enzym enthalten, das die Wanderung der Eiweißkörper in der Form von Amidosäuren usw. ermöglicht. In der Küchenzwiebel scheint nur Erepsin vorhanden zu sein, es scheinen also jene Pflanzen, welche Fibrin verdauen, auch ein besonderes peptonisierendes Enzym zu enthalten. *Ld.*

Fr. Weis. Studien über proteolytische Enzyme in keimender Gerste[2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet[3]). *Ld.*

Philip Schidrowitz. Einige Versuche über die proteolytischen Enzyme des Malzes[4]). — Vf. ist zu denselben Resultaten gelangt wie frühere Forscher; ungekeimte Gerste enthält kein proteolytisches Enzym. Einige Stoffe wirken beim Keimen auf die Entwickelung dieses Enzyms hemmend ein. *Ld.*

K. Shibata. Über das Vorkommen von Amide spaltenden Enzymen bei Pilzen[5]). — F. Czapek[6]) ist der Ansicht, daß die *Tyrosinase* ebensogut als Oxydase wie als Desamidase anzusehen sei; nach Shibata geht aber der Tyrosinumsatz in wachsenden Pflanzenteilen ohne Beteiligung der Tyrosinase vor sich. Im Mycelium des Aspergillus niger findet sich ein Enzym oder eine Gruppe von Enzymen, welche aus Harnstoff, Biuret und gewissen Säureamiden NH_3 abspalten. Ob diese Enzyme untereinander und mit der Urease identisch sind, ist vorläufig nicht zu entscheiden, es wird für dieselben der Name *Amidasen* vorgeschlagen; mit den proteolytischen Enzymen haben sie nichts gemein. *Ld.*

Bakterien, Toxine. — M. W. Beijerinck. Durch Mikroben hervorgerufene Reduktionsvorgänge[7]). — Diese Vorgänge sind entweder auf O-Entziehung oder H-Anlagerung zurückzuführen; sie werden durch protoplasmatische Körper entfaltet, welche keine gewöhnlichen Enzyme sind und *Reduktase* bzw. *Hydrogenase* genannt werden. Zum Studium der Vorgänge empfiehlt sich K_2TeO_4, die Te-Abscheidung gibt ein gutes Maß für die Reduktionskraft. Coliarten und Vibrionen wirken am

---

1) Annals of Botany 18, 289—316; Ref. Naturw. Rundsch. 19, 378—38[illegible]. — 2) Zeitschr. ges. Brauw. 26, 476—480, 497—500, 510—513, 539—54[illegible], 555—559, 587—591, 612—616, 630—633, 735—739, 791—795, 814—81[illegible], 834—838, 853—858, 874—876; Ref. Chem. Centr. 75, I, 385—386. — 3) Vgl. JB. f. 1903, S. 1921. — 4) J. of the Federates Institutes of Brewing 9, 361—382; Ref. Chem. Centr. 75, I, 105—106; Monit. scientif. [4] 18, 184—18[illegible]. — 5) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 384—394. — 6) Daselbst 2, 58[illegible]. — 7) Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 9, 131—157; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1579—1580.

stärksten, Hefen und Pilze reduzieren nicht. Verschiedene Hefen und Oidium lactis reduzieren MoO_3. Die Bildung von Sulfiden demonstriert man am besten mit organischen Ferrisalzen, das entstandene FeS ist sehr beständig. Die Reduktion der Sulfate zu H_2S läßt eine artenreiche Flora und Fauna aufkommen und ermöglicht nach Umwandlung des H_2S in S, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_4O_6$ neue Reduktionsvorgänge. Diese Umwandlung in SH_2 erfolgt leicht durch Mikrospira und einige andere Mikroben. Der neu entdeckte Thiobazillus bildet aus Sulfiten H_2S und aus diesem nach Lüftung S. Kanalwasser und -schlamm enthalten 2 Bakterienarten, die ihre C-Nahrung im Dunkeln aus CO_2 entnehmen. Der einen wird die Energie durch Oxydation des H_2S, des $Na_2S_2O_3$ und $Na_2S_4O_6$ geliefert, der anderen durch Oxydation von S durch Nitrate. Im Kanal- und Meeresschlamm entstehen daher selbst in der Dunkelheit organische Substanzen bei Ggw. von S oder H_2S. Die Energie zur Reduktion der Sulfate entstammt der organischen Nahrung. Der Sulfat- bzw. Nitrat-O ermöglicht eine Art innerer Verbrennung, kann aber das Leben auf die Dauer nicht erhalten, dazu ist fortwährend freier O (Erregungs-O) nötig. Streng genommen gibt es keine Anaërobier. Mit Hilfe phosphorescierender Bakterien läßt sich freier O leicht nachweisen. Die Mikroben vermögen den freien O vollkommen aus ihrer Umgebung zu entfernen, chemische Agenzien sind dazu nicht imstande. *Ld.*

Carl Oppenheimer. Angebliche Stickstoffgärung durch Fäulnisbakterien[1]). — Schittenhelm und Schröter[2]) behaupten, daß *Fäulnisbakterien* bei Anwesenheit von *Nucleïnsäuren* ungeheure Mengen von freiem N entwickeln. Oppenheimer gelangt nun zu dem Schluß, daß diese Behauptung infolge falscher Berechnung der Gasanalyse, sowie infolge methodischer Fehler unhaltbar ist. *Ld.*

F. Ducháček. Neue biologisch-chemische Untersuchungen über den Bacillus typhi abdominalis und das Bacterium coli commune[3]). — Beide Bakterien greifen die Glucose leichter bei Luftzutritt an als in einer H-Atmosphäre; Bacterium coli zeigt das größere Zersetzungsvermögen; leicht und rasch spalten beide die Weinsäure, dabei kommt dem Typhusbazillus das größere Zersetzungsvermögen zu. Beide red. Nitrate und Nitrite, Bact. coli hat das größere Reduktionsvermögen, das mit Verminderung der Luftzufuhr wächst. Glucose wird hauptsächlich in Milchsäure und Essigsäure gespalten; Bact. coli entwickelt bei reichlichem Luftzutritt viel Essigsäure, die wahrscheinlich aus der Milchsäure entsteht; Bac. typhi entwickelt viel Milchsäure, wenig Essigsäure, in der H-Atmosphäre hauptsächlich Milchsäure, nur sehr wenig Essigsäure. Bact. coli verhält sich dabei wie der bei vollem Luftzutritt gezüchtete Bac. typhi. CO_2 wird nur durch Bact. coli erzeugt. *Ld.*

Rudolf Emmerich in München. Verfahren zur Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitskulturen bereiteten bakterientötenden Stoffen aus ihren Lösungen in festem, haltbarem Zustande. [D.R.-P. Nr. 147 165][4]). — Die die bakterientötenden Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten werden mit Dextrin versetzt und erst nach dessen Lösung mit A. od. dgl.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 3—7. — [2]) JB. f. 1903, S. 1879. — [3]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. **37**, I, 326—334; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1748—1749. — [4]) Patentbl. **25**, 30.

gefällt. Die gewünschten Stoffe fallen in Dextrin eingehüllt nieder und erhalten sich so jahrelang wirksam. *Oett.*

L. Brieger. Versuche zur Reinigung des Ricins und des Diphterieantitoxins [1]). — Durch fraktionierte Fällung des *Ricins* mit $MgSO_4$ erhielt Vf. ein eiweißhaltiges Gift und im Filtrat von der $MgSO_4$-Fällung ein eiweißfreies Gift. Dem Niederschlag sowohl wie dem Filtrat haftete das Agglutinationsvermögen für die roten Blutkörperchen an. Durch Papayotin das *Ricin* zu reinigen, gelang ebensowenig wie die Versuche, durch Einw. von Bakterien die das *Ricin* begleitenden Eiweißkörper zu zerstören. Versuche zur Reindarst. von *Diphtherieantitoxin* nach Vorschrift des Proescherschen Patentes ergaben kein eiweißfreies Präparat. *Wt.*

Pflanzenchemie.

Th. Tommasina. Feststellung einer den pflanzlichen und tierischen Lebewesen eigenen Radioaktivität [2]). — Frisch abgeschnittene Pflanzen sowie Vögel zeigten bei der Untersuchung Radioaktivität. *Ld.*

G. Plancher und C. Ravenna. Studien über die Assimilation des Kohlenstoffs in den Pflanzen. I. Über die angebliche Bildung von Formaldehyd [3]). — In dem Destillate grüner Blätter verschiedener Pflanzen ließ sich *Formaldehyd* nicht mit Sicherheit nachweisen; frische Spinatblätter, mit Formaldehyd versetzt, lieferten ein Destillat, in dem Formaldehyd nicht vorhanden war, dieses muß daher mit einem Bestandteile der Blätter eine durch das Kochen nicht spaltbare Verb. eingehen. *Ld.*

H. Euler. Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. I [4]). — Nach Baeyer [5]) wird angenommen, daß *Formaldehyd* das erste CO_2-Assimilationsprod. in der grünen Pflanze ist. Am Beginn einer systematischen Untersuchung hat Euler die Angaben früherer Autoren nachgeprüft. G. Pollacci [6]) fand in Pflanzen nachweisbare Mengen von freiem Formaldehyd; die zum Nachweis verwendete Rk. ist aber nicht beweisend, jedenfalls ist nicht bewiesen, daß Formaldehyd frei in der Pflanze vorkommt. A. Bach [7]) gibt an, CO_2 in einer Lsg. von Urannitrat zu Formaldehyd red. zu haben; es zeigte sich, daß N dieselbe Erscheinung in der Uranlsg. hervorbrachte wie CO_2. M. Delépine [8]) hat beobachtet, daß Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei 100°, in alkalischer Lsg. in der Kälte durch Sauerstoff nicht oxydiert wird, dagegen erfolgt bei 200° Oxydation. Wird in neutraler Lsg. Platinschwamm als Katalysator verwendet, so wird Formaldehyd total zu CO_2 und H_2O oxydiert, die Geschwindigkeit der Rk. hängt nicht von der Belichtung ab. Die ersteren Angaben werden bestätigt, bezüglich der letzteren ist noch durch Versuche zu entscheiden, unter

---

[1]) Festschr. z. 60. Geburtstage von R. Koch 1903, S. 445—450; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1286. — [2]) Compt. rend. 139, 730—731. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 459—465. — [4]) Ber. 37, 3411—3418. — [5]) Daselbst 3, 68; JB. f. 1870, S. 897. — [6]) JB. f. 1899, S. 1197. — [7]) Compt. rend. 116, 1145; JB. f. 1893, S. 395. — [8]) Bull. soc. chim. [3] 17, 938; JB. f. 1897, S. 1385.

welchen Umständen Delépines Ergebnisse zutreffen. Dies ist ein wichtiger Punkt, der einen Anhalt über die Lage des Gleichgewichtes zwischen CO_2, H_2O, Formaldehyd und O gibt, der zuerst festgestellt werden muß, denn die Verschiebung dieses Gleichgewichtes durch das Licht ist die nächstliegende Vermutung. Das zweite Problem liegt in der Aufklärung der Reaktionsgeschwindigkeiten; es ist zu prüfen, ob das Chlorophyll durch Absorption von Lichtenergie seine chemische Energie erhöht. *Ld.*

A. Bach. Zur Kenntnis der Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluß des Lichtes[1]. — Es werden einige kritische Bemerkungen zu dem Aufsatze von H. Euler[2] gemacht. *Ld.*

Walther Löb. Zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure[3]. — Berthelot[4] hat gefunden, daß CO_2 durch dunkle elektrische Entladungen in CO und O gespalten wird; bei Wiederholung des Versuches mit trockenem CO_2 wurde dieses Ergebnis bestätigt; der O wird teilweise in Ozon verwandelt, das die Rückbildung eines Teiles des CO_2 veranlaßt. Feuchtes CO_2 liefert außer Ameisensäure und H_2O_2 stets CO. Das H_2O_2 entsteht durch die Wirkung des sekundär gebildeten Ozons auf H_2O. Dem H_2O_2 kommt zweifellos bei der natürlichen Synthese eine wichtige Rolle zu. Es ist möglich, daß unter geeigneten Bedingungen, etwa mit Hilfe eines Katalysators, auch CO_2 durch die Teilnahme des H_2O Formaldehyd gibt. *Ld.*

M. Berthelot. Untersuchungen über die Abgabe des Wasserdampfes durch die Pflanzen und über deren spontane Austrocknung[5]. — Versuche mit einer *Festuca* ergaben, daß Wasserverlust und spontanes Vertrocknen bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen beendet ist und sich nach dem Gesetz eines irreversiblen Vorganges vollzieht. Ein Teil des vorhandenen Wassers geht erst bei viel höherer Temperatur fort. Der Wassergehalt einer lebenden Pflanze ändert sich fortwährend im Laufe der Vegetation. Die Reversibilität der Hydratation in den lebenden Wesen ist kein einfacher Vorgang, sie ist einem komplizierten Mechanismus unterworfen. *Ld.*

Berthelot. Untersuchungen über das Trocknen der Pflanzen und Pflanzengewebe: Periode der nicht umkehrbaren Heubildung. Endliches Gleichgewicht bei mittleren atmosphärischen Bedingungen[6]. — Weitere Versuche mit Triticum sativum, Melissa officinalis, Mesembryanthemum cristallinum, Spiraea ulmaria, Ulex europaeus, Genista scoparia, Gynerium argenteum und mit grünen Moosen haben dieselben Resultate ergeben, wie die Versuche mit Festuca[7]. *Ld.*

Berthelot. Über das absolute Trocknen der Pflanzen und Pflanzenstoffe: Periode des künstlichen Trocknens. Umkehrbarkeit durch den atmosphärischen Wasserdampf[8]. — Versuche mit verschiedenen Pflanzen ergaben, daß die Pflanze bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator ebenso vollständig getrocknet werden kann wie bei 110°.

---

[1]) Ber. **37**, 3985—3986. — [2]) Vgl. das vorhergehende Ref. — [3]) Ber. **37**, 3593—3596. — [4]) Essai de Mécanique Chimique **2**, 366. — [5]) Ann. chim. phys. [8] **2**, 145—165; Compt. rend. **138**, 16—29. — [6]) Compt. rend. **139**, 693—702. — [7]) Vgl. das vorangehende Ref. — [8]) Compt. rend. **139**, 702—711; vgl. die beiden vorausgehenden Ref.

Die Tension des in der Pflanze enthaltenen Wassers stellt mit der Luftfeuchtigkeit einen Gleichgewichtszustand her. Die bei 110° getrocknete Pflanze nimmt aus der gewöhnlichen Luft W. auf bis zu einer Grenze, welche bei der Heubildung eintritt, die aber in der Nähe des Taupunktes nicht gilt. Wenn nicht außergewöhnliche Feuchtigkeitszustände herrschen, so besteht in einer mit W. gesättigten Luft Umkehrbarkeit zwischen der mittleren Luftfeuchtigkeit und der durch die Transpiration der Pflanzensubstanz erzeugten Tension. Es wurden auch Versuche mit weißem Filtrierpapier angestellt. *Ld.*

Berthelot. Untersuchungen über das Trocknen der Pflanzen: Periode der Vitalität. Befeuchtung mit flüssigem Wasser. Unvollständige Umkehrbarkeit [1]). — Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen [2]) hat Berthelot die Abgabe von Wasserdampf und die Aufnahme von flüssigem Wasser studiert. In der Periode der Vitalität hängt die Dauer des Weiterlebens der aus dem Boden genommenen Pflanze von vorhandenen Reserven ab; in die feuchte Erde zurückgebracht, lebt sie weiter, wenn sie noch nicht zu viel Wasser verloren hat. Geht der Wasserverlust über eine gewisse Grenze, so nimmt die Pflanze, wenn ihre Wurzeln in Wasser gebracht werden, kein Wasser mehr auf, sie vertrocknet allmählich vollständig. *Ld.*

Berthelot. Über die Änderungen der Dimensionen und des Volumens, welche die Organe und Gewebe der Pflanzen beim Trocknen erleiden [3]). — Anschließend an die Untersuchungen über das Trocknen der Pflanzen [4]) hat Berthelot an Zweigen und Blättern mehrerer Pflanzen, sowie an mehreren Papiersorten die Dimensionsänderungen gemessen, welche einerseits beim Trocknen, andererseits beim Eintauchen in W., A., Ä. eintreten. *Ld.*

Berthelot. Untersuchungen über den Gasaustausch zwischen der Atmosphäre und von den Wurzeln getrennten Pflanzen im Dunkeln [5]). — Die Zers. der Bestandteile in der Pflanze bei Abschluß des Lichtes nähert sich derjenigen der tierischen Bestandteile; in beiden Fällen findet eine beträchtliche Wärmeproduktion, Aufnahme von O, Verbrennung des C, Produktion von CO_2 statt; freier N tritt nicht auf. *Ld.*

Th. Bokorny. Physiologische Vertretbarkeit gewisser Elemente. Versuche mit Blütenpflanzen [6]). — Man ist im allgemeinen der Ansicht, daß Ca-Mangel den Pilzen nicht schade. Vf. hat diese Frage experimentell an Hefe geprüft und kommt hierbei zu entgegengesetzter Ansicht. Bei Spirogyren trat bei Ca-Mangel eine allmählich immer stärker werdende Massenabnahme der Chlorophyllbänder ein. Bei Schimmelpilzen und Hefe kann ein Ersatz von Mg durch Ca nicht stattfinden, auch kann bei Hefe K nicht durch Rb vertreten werden, desgleichen nicht, wie Versuche von O. Loew zeigen, bei Buchweizen. *Tr.*

Schlagdenhauffen und Reeb. Über die organischen Metallverbindungen in den Pflanzen [7]). — P.Ä.-Auszüge von Getreidesamen hinterlassen nach dem Verdampfen Rückstände, in deren Asche freie

---

[1]) Compt. rend. 139, 761—773. — [2]) Vgl. die vorausgehenden Ref. — [3]) Compt. rend. 139, 825—834. — [4]) Vgl. die vorausgehenden Ref. — [5]) Ann. chim. phys. [8] 2, 165—180. — [6]) Pharm. Centr.-H. 45, 429—432. — [7]) Compt. rend. 139, 980—983.

Phosphorsäure und die Phosphate des K, Na, Ca, Fe und Mn enthalten sind. Diese Metalle nehmen vielleicht in gewissen Lecithinen den Platz des Neurins oder des Cholins ein. *Ld.*

G. S. Fraps. Bestimmung von Sulfaten in Pflanzen [1]). — Sulfate wurden nicht gefunden in Mais, grüner Hirse, Timotheeheu, Maissilage, Erdnüssen, Sorghum, Euchlena luxurians. Spuren von Sulfaten fanden sich in Hafer, Rotklee, Baumwollsaatmehl, grünen Kuherbsenpflanzen. *Ld.*

Joseph H. Kastle und Elias Elvove. Ammoniumsulfocyanat und Thioharnstoff als Stickstoffquellen für Pilze und Mikroorganismen [2]). — Versuche mit Penicillium glaucum ergaben, daß wenigstens ein Teil des N des Ammoniumsulfocyanats für das Wachstum des Pilzes geeignet ist, beim Thioharnstoff trifft das nicht zu; gleiches Verhalten zeigte Hefe. Durch nitrifizierende Organismen wird Ammoniumthiocyanat langsam nitrifiziert, Thioharnstoff fast gar nicht. Aus Ammoniumthiocyanat wird durch H_2O_2 bei Ggw. von $CaCO_3$ und $MnCl_2$ rasch Nitrit erzeugt, beim Thioharnstoff ist das nicht der Fall. *Ld.*

E. Schulze und N. Castoro. Findet man in Pflanzensamen und in Keimpflanzen anorganische Phosphate [3])? — Die nach einem neuen Verfahren durchgeführte Untersuchung von 8 Samenarten ergab, daß nur in den Samen von Pinus Strobus eine unbeträchtliche Menge von anorganischen Phosphaten enthalten ist, während sich die übrigen Samen frei davon erwiesen. Dagegen enthalten etiolierte Keimpflanzen beträchtliche Mengen unorganischer Phosphate, die offenbar aus organischen Phosphorverbb. entstehen. *Ld.*

E. Schulze und N. Castoro. Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung und des Stoffwechsels der Keimpflanzen [4]). II. Mitteilung [5]). — Durch Autodigestionsversuche mit Keimpflanzen von Lupinus albus werden die Angaben in der ersten Abhandlung [5]) bestätigt und ergänzt; die Zunahme des *Arginins* während der Autolyse war sehr gering, dies läßt sich durch die Annahme eines geringen Gehaltes an proteolytischem Enzym und die abschwächende Wirkung der zugesetzten Antiseptica erklären. Bei der Autolyse der Keimpflanzen von Lupinus luteus war die Argininbildung geringer als in den lebenden Keimpflanzen, das Arginin wird in diesen nicht oder nur langsam verbraucht. In den Keimpflanzen hält die Argininbildung mit dem Eiweißzerfall gleichen Schritt; die Eiweißstoffe zerfallen hier schon vom Beginne der Keimung an rasch in die kristallinischen Endprodd. *Ld.*

Eug. Charabot und Alex. Hébert. Untersuchungen über die pflanzliche Acidität [6]). — Der Gehalt an freien flüchtigen Säuren ist am größten im Blatte, am geringsten im Blütenstande; er ist bei etiolierten Pflanzen größer als bei den am Licht gezogenen. Die Gesamtmenge der flüchtigen Säuren ist im Blatte größer als im Stengel. Die Blätter enthalten mehr gebundene organische Säuren als die anderen

---

[1]) Rep. of Chemist, North Carolina Agric. Experim. Stat. 1902/03, S. 45—47; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1433. — [2]) Amer. Chem. J. **31**, 550—557. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 477—484. — [4]) Daselbst **43**, 170—198. — [5]) Vgl. daselbst **38**, 199—258; JB. f. 1903, S. 1924. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1107—1116; Compt. rend. **138**, 1714—1716.

Organe. Der Gehalt an organischen Säuren mit geringem Mol.-Gew. ist in den Organen am größten, deren Gewebe am meisten O fixieren; darin liegt ein neues Argument für die Hypothese, welche die organischen Säuren durch Oxydation, wahrscheinlich der Kohlenhydrate, entstehen läßt. *Ld.*

Eug. Charabot und Alex. Hébert. Studien über die aufeinander folgenden Zustände der pflanzlichen Substanz [1]). — Charabot und Laloue [2]) haben beobachtet, daß das äth. Öl aus den Stengeln des Mandarinen- und Orangenbaumes weniger l. ist als das aus den Blättern. Untersuchungen über die Löslichkeit der Pflanzenbestandteile im allgemeinen ergaben, daß der Unterschied an l. Stoffen im Stengel und Blatt in derselben Richtung liegt wie bei dem äth. Öle. Am meisten l. Stoffe enthält das Blatt, am wenigsten die Wurzel. Während der Entwickelung eines Organes nimmt die l. Substanz ab, im Blatte schwankt sie nur wenig; hier wirkt die Assimilation ausgleichend. *Ld.*

F. P. Veitch. Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Bodenacidität [3]). — Zur Bestimmung der Bodenacidität sind jüngst die ClNa-Methode [4]) und die Kalkwassermethode [5]) empfohlen worden. Die Prüfung dieser Methoden ergab, daß die letztere verläßlicher ist als die erstgenannte. Die Acidität des Bodens rührt nicht nur von den wl. Huminsäuren her, und die nach irgend einer Methode bestimmte Acidität steht nicht in enger Beziehung zur Toxicität. So lange Natur und Wirkung der Verbb., welche die Acidität des Bodens bedingen, nicht näher bekannt sind, ist es nach dem Vorschlage des Vfs. zweckmäßig, eine aktive oder aktuelle und eine inaktive oder negative Acidität zu unterscheiden. Die erste rührt von den l. Säuren und sauren Salzen her; die letztere von gewissen Bestandteilen, wie wasserhaltigen und kolloidalen Silikaten, die große Anziehung zu K, Na, Ca und Mg haben. Bei der Kalkwassermethode wird die ganze aktive und inaktive Acidität bestimmt, was bei der Kochsalzmethode nicht der Fall ist. Die Kalkwassermethode ist abgeändert worden, Veitch gibt eine genaue Beschreibung derselben. *Ld.*

Fausto Sestini. Bildung von salpetriger Säure und Nitrifikation als chemischer Prozeß im Kulturboden [6]). — Nach Bonnema oxydiert Eisenhydroxyd N zu salpetriger Säure; die Versuche von Sestini ergaben, daß nicht der N der Luft, sondern das NH_3 derselben durch Eisenhydroxyd zu salpetriger Säure oxydiert wird. Nicht alle salpetrige Säure des Bodens rührt von den Nitrosomonaden her, ein Teil entsteht auf rein chemischem Wege. Die Aufnahme des NH_3 der Luft seitens der Pflanze wird durch die Umwandlung in salpetrige Säure erleichtert. *Ld.*

F. K. Cameron und J. F. Breazeale. Die organische Substanz im Boden und Untergrund [7]). — Auf Grund vergleichender Untersuchungen wird zur Bestimmung der organischen Substanz im Boden

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1233—1237. — [2]) Daselbst, S. 195, 884. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 637—662. — [4]) Bull. 73, Bureau of Chemistry, U. S. Dept. of Agr. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1120 (1902). — [6]) Landw. Vers.-Stat. 60, 103—112; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1499—1500. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 29—45.

eine Methode empfohlen, welche auf der Oxydation mit Chromsäure beruht; dieselbe ist expeditiv und liefert verläßlichere Resultate als die gebräuchlichen Methoden. Aus vielen mit dieser Methode ausgeführten Analysen ergibt sich, daß die Menge der organischen Substanz des Untergrundes selten so groß ist wie die des zugehörigen Bodens. *Ld.*

W. Istscherekow. Die Bestimmung des Humusgehaltes des Bodens auf maßanalytischem Wege mit Chamäleon [1]). — Der gut zerkleinerte Boden wird in einem Kolben mit Chamäleon, verd. H_2SO_4 und W. 40 bis 50 Min. gekocht, dann wird mit Oxalsäure zurücktitriert. Man berechnet den Humuskohlenstoff unter der Annahme, daß das $KMnO_4$ zur Oxydation dieses Kohlenstoffs verbraucht wird. *Ld.*

Katharine J. Williams. Die chemische Zusammensetzung gekochter pflanzlicher Nahrungsmittel [2]). — Hierüber wurde im vorigen Jahre bereits berichtet [3]). *Ld.*

Swigel Posternak in Paris. Verfahren zur Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindung. [D. R.-P. Nr. 147968] [4]). — Die vegetabilischen Stoffe (Samen, Knollen, Ölkuchen usw.) werden in zerkleinertem Zustande zunächst mit schwachen Alkalilaugen behandelt und dann mit verd. Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert. Die Menge der extrahierten P-Verb. beträgt 80 Proz. des gesamten P-Gehaltes des Ausgangsmaterials. Der mineralsaure Auszug wird mit Natriumacetat versetzt und mit Kupferacetat gefällt. Der blaugrüne Niederschlag wird filtriert, gewaschen, im Wasser aufgeschlämmt und mit H_2S gefällt. Man filtriert vom Schwefelkupfer ab, dunstet im Vakuum bis zur sirupösen Konsistenz ein, trocknet den Sirup und pulvert. Das erhaltene Prod. enthält ungefähr 22 Proz. P, ist assimilierbar und soll zu Nährzwecken Verwendung finden. Nach einem weiteren Patent desselben Vfs. unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 147969 [5]), werden die von Eiweiß befreiten essigsauren Extrakte mit passenden Mengen eines Calciumsalzes und eines durch H_2S fällbaren Metallsalzes unter Umrühren versetzt und der erhaltene Niederschlag wie oben angegeben behandelt. Man erhält auf diese Weise die organische P-Verb. in chemisch reiner und wasserlöslicher, zu Nahrungszwecken direkt brauchbarer Form, teilweise frei, teilweise in Verb. mit Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan. *Oett.*

P. Schweitzer. Untersuchung über die als Faser und Kohlenhydrate bezeichneten Stoffe in den Futtermitteln nebst einer versuchsweisen Bestimmung ihrer Komponenten [6]). — In 10 Futtermitteln wurde nach der Chlorat- und nach der Brommethode der Official Agricultural Chemists die Pflanzenfaser bestimmt; die letztere Methode gibt höhere Werte als die beiden anderen Methoden. Alle 3 Präparate wurden der Elementaranalyse und der Behandlung mit ammoniakalischer Kupferlsg. unterworfen. Durch Kombination der 3 Methoden lassen sich Reinfaser und einige Kohlenhydrate bestimmen. Als Reinfaser wird die nach der

[1]) Journ. f. experim. Landw. 5, 55—66; Ref. Chem. Centr. 75, II, 559. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 244—252. — [3]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1927. — [4]) Patentbl. 25, 203; vgl. JB. f. 1903, S. 1924. — [5]) Patentbl. 25, 203. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 252—262.

vereinbarten Methode bestimmte Rohfaser abzüglich des Furfural liefernden Komplexes betrachtet. Die bei Anwendung der Brommethode mit der Faser zurückbleibenden Substanzen werden *Pectosen* genannt, sie liefern Furfural. Das Pentosan nach der vereinbarten Methode heißt *Fibropentosan*; die Differenz zwischen diesem und dem nach der Brommethode erhaltenen *Pectopentosan*. Die zur Furfuralbestimmung verwendete Methode wird genau beschrieben; die Ergebnisse der Untersuchung sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. *Ld.*

D. J. Hissink. Beiträge zur Untersuchung von Melassefuttern auf Fettsubstanz und Zucker[1]). — Das zur Fettbestimmung gebräuchliche Aussüßen mit Wasser ist bei manchem Aufsaugungsmaterial, z. B. Leinmehl, undurchführbar, durch vorheriges Kochen mit verd. HCl wird das Auswaschen möglich, man erhält dann mehr Ätherextrakt. Zur Zuckerbestimmung wird die nicht auslaugbare Melassemischung 1/2 Stde. mit W. geschüttelt, nach dem Absetzen eine gemessene Menge Fl. abpipettiert, mit Bleiessig gefällt, im Filtrat das Pb mit CO_3Na_2 gefällt, das Filtrat mit HCl neutralisiert und nach dem Invertieren der Zucker gewichtsanalytisch bestimmt. *Ld.*

A. Boidin und H. Woussen. Sind die Getreidekörner sauer oder alkalisch[2])? — Wäss. Auszüge von Mais und Reis machen beim Erhitzen mit NH_4-Salzen NH_3 frei, die Körner sind demnach in der Wärme alkalisch. Damit steht im Einklange, daß in W. suspendiertes Maismehl erst nach Zusatz größerer Mengen von Mineralsäure gegen Alizarin sauer reagiert. Eine direkte Titration ist wegen anderer basischer Stoffe nicht möglich. Die bisher übliche Methode der Säurebestimmung ist nicht genau. *Ld.*

Edward Gudeman. Nahrungsmittel aus Getreide[3]). — Diese kann man einteilen in aus dem ganzen und aus dem geschälten und vom Keim befreiten Korn hergestellte; für jede der beiden Gruppen hat man dann: rohe Prodd., durch Kochen oder Rösten bereitete Prodd., mit fremden Stoffen versetzte Prodd. Die Untersuchung zahlreicher solcher Prodd. ergab, daß sich dieselben vom Rohmaterial, aus dem sie dargestellt sind, durch einen geringeren Gehalt an Asche, Faser und Fett, sowie durch einen größeren Gehalt an Eiweiß und Kohlenhydraten unterscheiden. *Ld.*

Th. Kosutány. Über Weizen und Weizenmehle[4]). 2. Mitteilung[5]). — Kosutány legt bei der Prüfung der *Mehle* das Hauptgewicht auf die physikalischen Eigenschaften des Teiges; er hat daher Dehnungs- und Durchlochungsversuche mit Rejtös Festigkeitsprüfer angestellt. Die von dem App. gelieferten Diagramme werden durch den Gehalt des Teiges an Wasser, die Temperatur des Teiges und des Wassers, die Dauer des Stehens und Knetens, die Menge des Klebers und dessen Gehalt an Gliadin und Glutenin stark beeinflußt. Die Diagramme der Durchlochungsversuche sind besonders lehrreich; Mehl von

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 60, 125—134; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1502—1503. — [2]) Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 22, 321—324; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1751. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 321—324. — [4]) J. f. Landw. 51, 329—353; Ref. Chem. Centr. 75, I, 530—531. — [5]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1930.

Roggen, Gerste, Hafer, Mais, Reis, Hirse, Buchweizen, Erbsen, Linsen geben brüchige Teige und ebenso wie schlechtes Weizenmehl konvexe Diagramme, gutes Weizenmehl gibt konkave. Die schädliche Wirkung des Erwärmens, das beim Mahlprozeß das „zu Todmahlen" verursacht, beginnt bei 75°. Das Keimen ist von schlechtem Einfluß auf die Güte des Mehles. *Ld.*

Balland. Untersuchungen über die Fette und Acidität der Mehle [1]). — Hierüber wurde im vorigen Jahre bereits berichtet [2]). *Ld.*

Balland. Über die Konservierung der Mehle durch Kälte [3]). — Untersuchungen von Mehlproben, die einerseits 3 Jahre lang im Magazin, andererseits ebenso lange in einem Kühlraume bei — 2° bis + 2° aufbewahrt waren, ergaben, daß die Veränderungen, welche das Mehl beim Aufbewahren erleidet, durch Kälte verhindert werden. Die Mehle werden beim Aufbewahren weißer, dies rührt offenbar von der Spaltung des Fettes her, das im Mehle enthalten ist. *Ld.*

Balland. Über das Bleichen der Mehle durch Elektrizität [4]). — Die Behandlung der Mehle mit Elektrizität bleicht dieselben, macht sie aber alt. *Ld.*

E. Fleurent. Über das Bleichen der Mehle. (Prioritätsreklamation [5]). — Fleurent erinnert daran, daß er schon am 18. Oktober 1904 die ersten Resultate seiner Untersuchungen über das Bleichen der Mehle mitgeteilt hat. *Ld.*

Hans Stein. Beiträge zur Kenntnis der Weizenmehle [6]). — Stein teilt einige Versuche über Kleberabscheidung, über Einfluß der Beschaffenheit und Menge des Klebers auf die Backfähigkeit mit. Die Untersuchung des Weizenmehles soll auf Bestimmung des Wassergehaltes, der Wasseraufnahme, des Klebergehaltes, des gärungsfähigen Zuckers und die in W. l. Substanz ausgedehnt werden. Das zuverlässigste Hilfsmittel ist der richtig angewendete Backapparat. Das Weizenmehl scheint 2 Fermente zu enthalten. *Ld.*

Alberto Scala. Die Wicken in Getreidemehl und in der menschlichen Nahrung [7]). — Die Wicken haben großen Nährwert und sind frei von giftigen Bestandteilen, sie könnten daher als Zusatz zu minderen Mehlsorten in der Volksernährung verwendet werden; ihr schlechter Geschmack kann durch Behandeln mit schwefliger Säure beseitigt werden. Zum Nachweis von Wickenmehl dient am besten die quantitative Leguminbestimmung. *Ld.*

J. König und P. Rintelen. Über die Proteïnstoffe des Weizenklebers und seine Beziehungen zur Backfähigkeit des Weizenmehls [8]). — Die in A. l. Eiweißstoffe des *Klebers* wurden nach einem neuen Verfahren getrennt und dabei die Angaben Ritthausens [9]) bestätigt, daß in den A. 3 verschiedene Eiweißstoffe: *Glutenfibrin*, *Gliadin*, *Mucedin* übergehen. *Ld.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 19, 64—70. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1929. — [3]) Compt. rend. 139, 473—475. — [4]) Daselbst, S. 822—823. — [5]) Daselbst, S. 945—946; vgl. das vorausgehende Ref. — [6]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 730—742. — [7]) Staz. sperim. agrar. ital. 36, 695—716; Ref. Chem. Centr. 75, I, 530. — [8]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 401—407. — [9]) J. pr. Chem. [2] 59, 474; JB. f. 1899, S. 2562.

J. König und P. Rintelen. Über die Proteïnstoffe des Weizenklebers und seine Beziehungen zur Backfähigkeit des Weizenmehls[1]. II. Beziehungen zwischen dem Klebergehalt und der Backfähigkeit eines Weizenmehles. — Durch eine Kritik der bisherigen Arbeiten und durch eigene Arbeiten gelangen die Vff. zu dem Schlusse, daß das Verfahren von Fleurent[2]) nicht zutreffend ist, und daß wohl noch neue Wege einzuschlagen sind, um die Ursachen aufzuklären, von denen die Backfähigkeit der Mehle abhängt. *Ld.*

L. Maquenne. Über die Natur des rohen Stärkemehls[3]). — Das *Stärkemehl* wird als eine komplexe Substanz angesehen; es scheint aber einfacher zu sein, dasselbe als eine anfangs l. Substanz zu betrachten, welche durch Rückbildung verändert wurde. Das Stärkekorn hat dieselbe chemische Zus. wie alter Kleister. Die Amylocellulose des rohen Stärkekorns ist ein unmittelbares Umwandlungsprod., das sich von dem in vitro gebildeten nicht unterscheidet. *Ld.*

Fritz Levy. Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot. XII. Neue Beiträge zur Bakteriologie der Mehlteiggärung und Sauerteiggärung[4]). — Im Mehl- und Sauerteig finden sich neben typischem Bact. coli ein Bact. albidoliquefaciens und Bact. luteoliquefaciens; alle drei bilden lebhaft Gas und etwas Säure; außerdem findet sich häufig ein schwach säurebildender, gelber, verflüssigender Organismus, der kein Gas entwickelt. Mehlteiglockerung kann durch alle 3 Gasbildner hervorgerufen werden, bei der Lockerung durch Sauerteig spielt aber jedenfalls die Hefe die Hauptrolle. *Ld.*

Alfredo Pagniello. Über die Bestimmung der Feuchtigkeit im Brot[5]). — Folgende Methode wird empfohlen: Wägen des ganzen Brotes, dann des Weichen und der Rinde, die sorgfältig getrennt werden, sodann Trocknen von je 50 bis 100 g während 7 Stdn. bei 105 bis 110°. Kommißbrot ergab Kruste : Weichem = 1 : 3, Gesamtfeuchtigkeit 40,6 bis 40,9 Proz. *Ld.*

E. Roux. Über den Zustand der Stärke im altbackenen Brot[6]. — Das Zurückgehen der *Stärke* und Auftreten von Amylocellulose findet im Teig aus Weizenmehl und im Brot ebenso statt wie im Stärkekleister; das altbackene Brot ist darum aber nicht weniger nahrhaft als das frische. *Ld.*

D. Ottolenghi. Über den Nachweis von Maismehl in Brot[7]). — Der Nachweis von Maismehl wird dadurch geführt, daß man das dem Mais eigentümliche *Maisin* aus dem entsprechend vorbehandelten Brot mit Isoamylalkohol extrahiert und aus der Lsg. mit Bzl. fällt. *Ld.*

H. Lührig. Zur Beurteilung von Eierteigwaren[8]). — Lührig vermag auf Grund seiner Untersuchungen die Berechtigung, für die Beurteilung von Eierteigwaren einen unteren Grenzwert für *Lecithinphosphorsäure* festzusetzen, nicht anzuerkennen; solange nicht Tat-

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 721—728. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1929. — [3]) Compt. rend. 138, 375—377. — [4]) Arch. f. Hyg. 49, 62—112; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1098. — [5]) Boll. chim. farm. 43, 309—313; Ref. Chem. Centr. 75, II, 370. — [6]) Compt. rend. 138, 1356—1358. — [7]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 189—193. — [8]) Daselbst 7, 141—151.

sachen mitgeteilt werden, welche eine solche Festsetzung rechtfertigen, soll man an Juckenacks[1]) Normen festhalten. *Ld.*

H. Lührig. Die Zusammensetzung des Enteneis mit Rücksicht auf seine Verwendung bei der Herstellung von Eierteigwaren[2]). — Das Entenei durchschnittlicher Größe enthält:

	Trockensubstanz	Fett	Lecithinphosphorsäure
24 g Dotter mit	13,17	8,13	0,205 g
36 g Eiweiß „	4,57	0,02	—

Ld.

Hermann Jaeckle. Über den Altersprozeß der Teigwaren[3]). — Die Untersuchung ergab ein gleichmäßiges Ansteigen der Jodzahl mit zunehmendem Alter der Ware, dagegen eine regelmäßige Abnahme des Lecithingehaltes; der Ätherextraktgehalt verändert sich nur unbedeutend. Nach diesen Erfahrungen wird man die Bedeutung des Lecithingehaltes für die Beurteilung der Teigwaren einschränken müssen. *Ld.*

H. Lührig. Zur Beurteilung der Eierteigwaren[4]). — Lührig zieht aus seinen und Jaeckles[5]) Beobachtungen den Schluß, daß bei der Beurteilung von Eierteigwaren, über deren Alter man nur selten orientiert sein kann, eine gewisse Vorsicht angebracht ist, die übrigens schon geübt wird, indem man sich nicht auf eine bestimmte Zahl festlegt und die Werte nach oben abrundet. *Ld.*

Karl Dannenberg. Über den Nachweis der künstlichen Färbung der Eierteigwaren[6]). — Es wird folgendes einfache Verfahren vorgeschlagen: Die gemahlene Teigware wird mit 25 %igem Alkohol übergossen und geschüttelt. Ist nach dem Absetzen die Fl. gelb, so liegt ein in A. l. Farbzusatz vor; um in Ä. ll. Farbstoffe nachzuweisen, wird die Teigware zuerst mit A. erschöpft, dann mit Äther behandelt. *Ld.*

Siro Grimaldi. Über eine neue Verfälschung von Speiseteig[7]). — Im Anschluß an eine frühere Publikation[8]) wird mitgeteilt, daß im Handel Teig vorkommt, der mit Sulfiten und SO_2 gebleicht ist. Der Nachweis von SO_2 in solchem Teig erfolgt durch Behandeln mit Zn und HCl und Einleiten des entwickelten Gases in Bleiessig. *Ld.*

Lintner. Über die Bewertung der Braugerste nach der Analyse[9]). — Neben dem Mälzungsversuch läßt sich die Analyse vorteilhaft zur Bewertung der Gerste verwenden. Es sollen Wasser, Stärke, Extrakt und Eiweißgehalt bestimmt werden; die Sortierung mit dem Steineckerschen Sieb verdient Beachtung, dagegen läßt die Bestimmung des Hektoliter- und Tausendkörnergewichtes keinen Schluß auf feinere Qualitätsunterschiede zu. Über die Verwendung der analytischen Grundlagen zu einer in Zahlen ausdrückbaren Bonitierung müssen noch Erfahrungen gesammelt werden. *Ld.*

G. Merz und C. Sponholz. Über Extraktbestimmungen in Gersten[10]). — Beschreibung eines Verfahrens und Mitteilung der unter

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 997 (1902). — [2]) Daselbst 8, 181—188. — [3]) Daselbst 7, 513—528. — [4]) Daselbst 8, 337—347. — [5]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [6]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 535—538. — [7]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 374—382; Ref. Chem. Centr. 75, II, 554. — [8]) Staz. sperim. agrar. ital. 34, 359. — [9]) Zeitschr. ges. Brauw. 26, 729—735; Ref. Chem. Centr. 75, I, 403—404. — [10]) Zeitschr. ges. Brauw. 27, 6—11; Ref. Chem. Centr. 75, I, 611.

Anwendung desselben bei Untersuchung von Gerste verschiedener Provenienz erhaltenen Resultate. *Ld.*

Albert Reichart u. G. Purucker. Über Extraktbestimmungen in Gersten [1]). — Das von den Vff. beschriebene Verfahren ist eine Modifikation des von Windisch [2]) angegebenen. *Ld.*

P. Lindner. Eine einfache, leicht ausführbare Methode zur Orientierung über den Eiweißgehalt der Gerste mit Hilfe der Pappenheimschen Triacidlösung [3]). — Die Pepperschen Angaben [4]) über die Färbung des Gerstenquerschnittes werden bestätigt; auffallend ist, daß die Aleuronschicht sehr indifferent gegen die Farblsg. ist, die Schicht des Reserveeiweißes färbt sich intensiv rot. Es wird angegeben, wie man Gerste mit der Pappenheimschen Triacidlsg. analysiert, ferner wird empfohlen, bei Ankauf von Gerste neben der chemischen Analyse die anatomische und Färbungsanalyse anzuwenden. *Ld.*

H. Aug. Hunicke. Malzanalyse [5]). — Es werden Fehlerquellen bei der Bestimmung des Extraktes besprochen. *Ld.*

K. Dinklage. Über den Gehalt des Malzes an löslichem und koagulierbarem Stickstoff [6]). — Anschließend an eine frühere Arbeit [7]) wurden in 21 Malzproben Gesamt-N, l. N und koagulierbarer Anteil des letzteren bestimmt. Der Gehalt an l. und koagulierbarem N ist vom Gesamt-N unabhängig, zwischen l. und koagulierbarem N besteht aber eine Beziehung. Mit zunehmender Temperatur auf der Darre wird der l. N immer mehr unl. gemacht. Bei normalem Gesamteiweißgehalt von 9 bis 11 Proz. der Malztrockensubstanz enthalten helle bis goldfarbene Malze 0,48 bis 0,54 Proz. l. N., 0,11 bis 0,13 Proz. koagulierbaren l. N, dunkle Malze 0,39 bis 0,48 Proz. l. N., 0,08 bis 0,11 Proz. koagulierbaren l. N., sehr dunkle Malze 0,39 bis 0,48 Proz. l. N., 0,07 bis 0,08 Proz. koagulierbaren l. N. Trifft dies nicht zu, so kann man auf einen nicht entsprechenden Darrverlauf oder auf eine abnorme Zus. des Malzes oder der Gerste schließen. *Ld.*

Otto Eberhard in Ludwigslust in M. und Otto Mierisch in Dresden. Verfahren zur Herstellung alkoholfreier Getränke aus Malzwürze oder Fruchtsaft. [D. R.-P. Nr. 151123] [8]). — Sterile Malzwürze oder steriler Fruchtsaft wird durch Zusatz von Reinkulturen von Milchsäurebazillen bei 45 bis 50° gesäuert, bis etwa 1 Proz. Säure gebildet ist. Die hierauf sterilisierte und mit kohlensaurem Alkali bis 0,2 Proz. Säure neutralisierte Fl. wird schließlich mit CO_2 durch Einleiten oder Einpressen angereichert. *Oett.*

Haupt. Der Nachweis des Specksteinpulvers im Reis [9]). — Da man Reis mit Specksteinpulver poliert, um ihm ein schönes, glänzendes Aussehen zu verleihen, und die Menge des anhängenden Pulvers bis 1,5 Proz. betragen kann, so schlägt Vf. zum Nachweis dieser Verunreinigung vor, in der Reisasche durch Abrauchen mit einigen Tropfen

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 27, 345—348, 366—371; Ref. Chem. Centr. 75, II, 264—265. — [2]) Chem. Lab. des Brauers, 5. Aufl., S. 247. — [3]) Wochenschr. Brauerei 21, 397—438; Ref. Chem. Centr. 75, II, 568. — [4]) Wochenschr. Brauerei 20, Heft 29. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1211—1220. — [6]) Zeitschr. ges. Brauw. 27, 249—251; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1529. — [7]) Vgl. JB. f. 1903, S. 1932. — [8]) Patentbl. 25, 860. — [9]) Pharm. Centr.-H. 45, 965—966.

HF die SiO_2 des Specksteinpulvers zu beseitigen und nach Entfernung des Ca das Mg in üblicher Weise nachzuweisen. Speckstein besteht im wesentlichen aus $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$. Auch durch mikroskopische Prüfung kann man in dem Bodensatz, den man beim Schütteln eines specksteinhaltigen Reises mit W. erhält, den Speckstein erkennen. *Tr.*

F. Schwarz und F. Riechen. Über den Zuckergehalt in Erbsenkonserven [1]). — Es wurde festgestellt, daß es konservierte Erbsen mit einem natürlichen Gehalt von 27 bis 30 Proz. Zucker in der Trockensubstanz gibt, denen also kein Zucker zugesetzt wurde. *Ld.*

K. Lendrich. Gefärbte Hülsenfrüchte [2]). — Bei der Untersuchung auffallend gefärbter gelber und grüner Erbsen des Handels ergab sich, daß dieselben mit Teerfarbstoffen künstlich gefärbt waren. *Ld.*

P. Soltsien. Die Entbitterung der Lupinensamen mittels Kalkwasser [3]). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit teilt Soltsien mit, daß die Entbitterung der Lupinensamen mit Kalkwasser besser gelingt, wenn man sie bei 25 bis 30° vornimmt als bei niedrigeren Temperaturen; auch Wässer, welche viel Magnesiumcarbonat enthalten, eignen sich gut zur Entbitterung. *Ld.*

E. Winterstein und P. Huber. Zur Kenntnis der Bestandteile des Spargels [4]). — Aus dem Preßsafte des Spargels wurde eine in Ä. schwer l. Substanz abgeschieden, welche beim Erhitzen mit Natronlauge viel HS gab; sie ist vielleicht die Muttersubstanz des nach Spargelgenuß im Harn auftretenden Methylmercaptans [5]). Es werden auch die Ergebnisse einer quantitativen Analyse des Spargels mitgeteilt. *Ld.*

Karl Windisch u. Philipp Schmidt. Über die Veränderungen des Spargels beim Aufbewahren in Wasser [6]). — Der Spargel nimmt beim Aufbewahren in W. dieses auf und ein merklicher Teil der Nährstoffe wird ausgelaugt; bei längerem Aufbewahren leidet auch die Güte des Spargels. *Ld.*

Max Bamberger und Anton Landsiedl. Zur Chemie der Sellerie (Apium graveolens [7]). — In der Selleriewurzel wurden *Asparagin* und *Tyrosin* nachgewiesen. *Ld.*

E. G. Clayton. Geröstete Rübenwurzel [8]). — Zichorie wird mit gerösteter Rübenwurzel verfälscht; zur Erkennung der letzteren ist die mikroskopische Untersuchung nicht geeignet. Die geröstete Rübenwurzel enthält viel mehr Asche, und insbesondere l. Asche als Zichorie und gibt an kochendes Wasser mehr l. Substanz ab als Zichorie. *Ld.*

Harry W. Bresler. Über die Bestimmung der Nucleïnbasen im Safte von Beta vulgaris [9]). — In 1 l Zuckerrübensaft wurden gefunden:

Heteroxanthin	0,0202 g	Adenin	0,0280 g
Guanin	0,0801 g	Hypoxanthin	0,0520 g
Xanthin	0,0515 g	Carnin	0,0520 g

Ld.

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 550—553. — [2]) Daselbst, S. 1—5. — [3]) Chemikerzeit. 28, 889. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 721—729. — [5]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 28, 206; JB. f. 1891, S. 2317. — [6]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 352—355. — [7]) Wien. Akad. Ber. 113, 657—661. — [8]) Analyst 29, 279—280. — [9]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 535—541.

Karl Windisch und Karl Boehm. Beiträge zur Chemie der Obstarten [1]). — In verschiedenen Obstsäften wurden quantitativ bestimmt: Gesamt-N, koagulierbares Eiweiß, Reineiweiß, NH_3, Amid-N und N in der Form durch A. fällbarer Verbb., ferner Pektinstoffe. Weinsäure wurde nur in Johannisbeeren, Stachelbeeren und Preißelbeeren gefunden. Äpfel und Birnen enthalten stets Saccharose, in den Pfirsichen scheint sie den Invertzucker an Menge zu übertreffen; auch in schwarzen Johannisbeeren, Maulbeeren, Sauerkirschen, Morellen und Schlehen wurde Saccharose gefunden. *Ld.*

A. Juckenack und R. Pasternack. Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften [2]). — In einem Vortrage werden die Ergebnisse zahlreicher Fruchtsaft- und Sirupanalysen mitgeteilt, die Methode der Untersuchung besprochen und auch die Unzulässigkeit einiger häufig verwendeter Konservierungsmittel erörtert. *Ld.*

A. Juckenack und H. Prause. Untersuchung und Beurteilung der Marmeladen, Fruchtmuse, Gelees und ähnlicher Erzeugnisse der Obstverwertungsindustrie [3]). — An die Mitteilung der Ergebnisse zahlreicher Analysen schließt sich die Beschreibung des Untersuchungsverfahrens an. Neben der mikroskopischen Untersuchung wurden bestimmt: die optische Drehung, die ll. Mineralstoffe, deren Alkalität und Phosphorsäuregehalt, der gesamte reduzierende Zucker und die Gesamtsäure; ferner wurde auf Saccharin, Salicylsäure, künstliche Farbstoffe geprüft. Die Verwendung künstlicher Konservierungmittel bei der gewerblichen Herstellung der hier in Frage kommenden Obsterzeugnisse ist nicht notwendig. *Ld.*

A. Juckenack und R. Pasternack. Über die Zusammensetzung der Fruchtsäfte und Fruchtsirupe [4]). — An einem großen Analysenmaterial wird nachgewiesen, daß die Angaben von F. Evers [5]) über Aschengehalt und Aschenalkalinität des Himbeersaftes nicht verständlich sind und daß die Beobachtungen E. Spaeths keineswegs haltlos sind. *Ld.*

A. Beythien. Einige weitere Analysen von Fruchtsäften und Beerenfrüchten [6]). — Es werden die Ergebnisse zahlreicher Analysen von Himbeer-, Erdbeer- und Johannisbeersaft, ferner von Erdbeeren. Himbeeren und roten Johannisbeeren mitgeteilt. *Ld.*

Eduard Spaeth. Über die Untersuchung und Beurteilung von Himbeersirup [7]). — Spaeth widerlegt die Einwände, welche F. Evers [8]) gegen seine Zahlen [9]) gemacht hat, durch Anführung eines großen Beweismaterials. *Ld.*

H. Lührig. Zur Kenntnis und Beurteilung des Himbeersaftes [10]). — Die Angaben von F. Evers [11]) über die Alkalinität der Himbeerrohsäfte werden für völlig unzutreffend erklärt, und zwar auf Grund neuer Untersuchungen. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 347—352. — [2]) Daselbst, S. 10—26. — [3]) Daselbst, S. 26—36. — [4]) Daselbst, S. 548—554. — [5]) Zeitschr. öffentl. Chemie 10, 319. — [6]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 544—548. — [7]) Daselbst, S. 538—543. — [8]) Zeitschr. öffentl. Chemie 10, 319. — [9]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 4, 107. — [10]) Daselbst 8, 657—668. — [11]) Vgl. die vorausgehenden Referate.

K. Farnsteiner. Neue Gesichtspunkte für die indirekte Bestimmung des Extraktgehaltes [1]). — Die von K. Windisch bearbeitete amtliche Tabelle zur Ermittelung des Extraktgehaltes von Süßweinen wird allgemein auch zur Extraktbestimmung bei Fruchtsäften verwendet. Farnsteiner weist nun nach, daß die Verwendung einer einzigen Tabelle zur indirekten Extraktbestimmung unter Umständen zu schweren Irrtümern führen muß; er empfiehlt dabei ein geeigneteres Verfahren, das er Additionsverfahren nennt, bei dem auf alle wesentlichen Bestandteile Rücksicht genommen wird. *Ld.*

Karl Wittmann. Zur Chemie der Hagebutte [2]). — Die Kultur der Hagebutte verdient größere Beachtung, da ihre Früchte nicht unerheblichen Nährwert haben und zu Marmeladen gut verarbeitbar sind; sie enthalten reichlich Asche und Ca, dagegen wenig K. Analysen der Früchte werden mitgeteilt. *Ld.*

A. Kickton. Untersuchung getrockneter Aprikosen [3]). — Die untersuchten Proben enthielten schweflige Säure und Schwefelsäure; gegenüber frischen Aprikosen, bei denen der Saccharosegehalt 60 Proz. des Gesamtzuckers beträgt, ist derselbe hier zugunsten des Invertzuckers erheblich herabgedrückt; offenbar findet durch das Erhitzen beim Trocknen der Früchte und den hohen Säuregehalt weitgehende Inversion statt. *Ld.*

K. Farnsteiner und W. Stüber. Zusammensetzung des Apfelsinensaftes [4]). — Apfelsinensaft kommt als Handelsprod. hier und da vor; zu dessen Beurteilung ist die Kenntnis der chemischen Zus. des reinen Saftes erforderlich, deshalb wurde der aus drei Apfelsinensorten dargestellte Saft analysiert, die Resultate werden mitgeteilt. Dieser Saft enthält wie der Citronensaft erhebliche Mengen von unbestimmbaren Stoffen (Extraktrest) und von Stickstoffsubstanz; in der Asche herrscht das K_2CO_3 vor. *Ld.*

Walter Busse. Notiz betreffend den Nachweis von Bombay-Macis im Macispulver [5]). — Bezüglich des früher zum Nachweis von Bombay-Macis beschriebenen Verfahrens [6]) wird mitgeteilt, daß die dabei resultierenden Papierstreifen beim Aufbewahren durch $8^1/_2$ Jahre die charakteristischen Färbungen bewahrt haben. *Ld.*

Albert E. Leach. Zusammensetzung und Verfälschung von gemahlenem Senf [7]). — Leach stellt folgende Forderungen auf: Gemahlener Senf soll bei Behandlung mit Diastase nicht über 2,5 Proz. reduzierender Substanz, als Dextrose berechnet, ergeben; der Gehalt an Rohfaser soll nicht über 5 Proz., der Gesamt-N nicht unter 8 Proz. ausmachen; es sollen nur Spuren von Stärke und kein Überschuß an Schalen vorhanden sein. *Ld.*

Paul Bohrisch. Über den Nachweis einer künstlichen Färbung des Senfs [8]). — Als Beweis für den Zusatz von Teerfarben hat hier zu

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 593—603. — [2]) Zeitschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 7, 68—74; Ref. Chem. Centr. 75, I, 820. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 675—678. — [4]) Daselbst, S. 603—605. — [5]) Daselbst 7, 590—591. — [6]) Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 12, 651. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1203—1210. — [8]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 285—286.

gelten, daß der Wollfaden sowohl direkt nach dem Auswaschen mit W. als nach dem Behandeln mit verd. NH_3 eine rein citronengelbe Färbung behält. Auch die Kapillaranalyse kann herangezogen werden. *Ld.*

James W. Gladhill. Zur Untersuchung von Handelspfeffer [1]. — 41 Originalproben von 13 Pfeffersorten wurden untersucht, und zwar 9 schwarze, 4 weiße, die Resultate werden mitgeteilt. Außer Pfefferschalen wurden nur Kokosnußschalen als Fälschungsmittel beobachtet. *Ld.*

Jos. Hanuš. Beitrag zur Kenntnis verschiedener Arten von Zimt [2]. — Die quantitative Bestimmung des Zimtaldehyds ist geeignet, verschiedene Zimtarten zu unterscheiden und die Grenze zwischen guten und schlechten gemahlenen Zimtsorten zu ziehen. *Ld.*

J. Graff. Über die Zusammensetzung einiger neuer Speisewürzen [3]. — Graff hat mehrere Speisewürzen aus Fleisch, Hefenextrakte und andere meist aus Pflanzen hergestellte Suppenwürzen analysiert, und zwar Fleischextrakte Prärie, Flagge, Terton, Bolero, Armours Fleischextrakt, Cibils Fleischextrakt, Rio Bouillon, Tassenbouillon, Armours Vigoral, Beef Juice, Soluble Beef; Siris, Pana, Beduin, Obron, Ovos, Sitogen, Bios; Herkules-Kraftbrühe, Cibus, Gemüse-Kraftbouillon Nägeli, Nervin, Maggis Suppenwürze. *Ld.*

Albert E. Leach. Die Zusammensetzung der Curcuma [4]. — *Curcuma* wird als Gewürz, aber auch zum Verfälschen von anderen Gewürzen, wie Senf, Ingwer, verwendet. Leach hat drei in Amerika gebräuchliche Curcumasorten analysiert und die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. *Ld.*

Wilhelm Heinisch und Julius Zellner. Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L. [5]). — Der frische Pilz enthält 87,3 Proz. W., 1,03 Proz. Asche, die reich an K und Phosphorsäure, arm an Ca ist. Die Extraktion der lufttrockenen Pilze mit P.Ä. lieferte, auf frischen Pilz berechnet, 0,87 Proz. eines braunen Öles, das vorwiegend aus freien Fettsäuren besteht; in demselben wurden nachgewiesen: freie Ölsäure, freie Palmitinsäure, Lecithin, Buttersäureglycerid und Ergosterin. *Ld.*

Ernst Harmsen. Zur Toxikologie des Fliegenschwammes [6]. — Zur Darst. einer von fremden Stoffen freien Muscarinlsg. wird ein Verfahren angegeben. Zur Prüfung des Muscaringehaltes wird der physiologische Versuch herangezogen; 0,05 mg *Muscarin* bewirken eben noch Stillstand des Herzens. Auf die Katze wirkt das Muscarin doppelt so stark. 100 g frischer Pilze enthalten 16 mg Muscarin, dasselbe ist im Pilze annähernd gleich verteilt. Eine atropinartige Base war in den verarbeiteten Pilzen nicht vorhanden. Fliegenpilz- und Muscarinvergiftung sind nicht identisch. Die tödliche Muscarindosis für den Menschen per os ist 0,525 g. Die Pilze enthalten neben dem Muscarin ein zweites Pilztoxin, das sehr veränderlich ist. Der Sektionsbefund

---

[1]) Amer. Journ. Pharm. 76, 71—81; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1098. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 669—672. — [3]) Daselbst. S. 389—392. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1210—1211. — [5]) Wien. Akad. Ber. 113, 172—179. — [6]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 50, 361—452. Ref. Chem. Centr. 75, I, 384—385.

bei Fliegenpilzvergiftung ist nicht charakteristisch. Höchstwahrscheinlich wird Muscarin nicht durch den Harn ausgeschieden. Im Katzenharn finden sich bisweilen Substanzen, die eine Muscarinvergiftung vortäuschen können. *Ld.*

Tierchemie.

Rudolf Höber. Resorption und Kataphorese [1]). — Die gegen Engelmanns Hypothese von der elektrischen Natur der Absonderungskräfte erhobenen Einwände hält Höber nicht für maßgebend. Theoretische Betrachtungen führen dazu, das Epithel der resorbierenden Membranen als Sitz der EMK und der Triebkraft für den Resorptionsstrom anzusehen. Versuche ergaben, daß die roten Blutkörperchen des Menschen, sowie die roten und weißen Blutkörperchen des Frosches impermeabel sind für die Ionen: Na, K, NH_4, Ca, Mg, Cl, HCO_3, CO_3, SO_4, HPO_4. Die Resultate stehen im Widerspruch mit den Beobachtungen von Koeppe und Hamburger. *Ld.*

Albert P. Mathews. Beziehung zwischen Lösungstension, Atomvolumen und physiologischer Wirkung der Elemente [2]). — Die Versuche über Einw. der Salze bei verschiedener Konz. wurden an Eiern des Fisches Fundulus heteroclitus angestellt, weil sie für alle Ionen leicht durchgängig und sehr empfindlich gegen Änderungen des osmotischen Druckes sind. Die physiologische Wirkung einiger Kationen auf diese Eier und wahrscheinlich auch auf andere Protoplasmaformen ist der Lösungstension umgekehrt proportional, dasselbe gilt für die Anionen. Demnach ist die physiologische Wirkung einiger Salze eine Funktion beider Ionen und verhält sich umgekehrt wie die Summe der Lösungstensionen beider Ionen, wenn das Vorzeichen unberücksichtigt bleibt. Diese Summe ist die Zersetzungstension des Salzes. Ausnahmen von dieser Regel sind F, O, Cd. Die physiologische Wirkung eines Metalles ist ferner proportional seinem Äquivalentgewicht, umgekehrt proportional seinem Atomvolumen. Die spez. Wirkung von Kaliumsalzen auf Muskel und Nerven unterliegt vermutlich besonderen Gesetzen. *Ld.*

A. P. Mathews. Das Wesen des chemischen und elektrischen Reizes [3]). — I. Die physiologische Wirkung eines Ions ist abhängig von seinem elektrischen Zustande und von seiner elektrischen Stabilität. Fast alle Elektrolyte und Nichtelektrolyte erregen den Nervus ischiadicus des Frosches in Lsgg. von etwa 14 atm. osmotischem Druck; diese Erregung ist Elektrolyten und Nichtelektrolyten gemeinsam. Die eigentliche Ursache der Nervenerregung ist die Wasserentziehung. Manche Elektrolyte wirken aber schon bei starken Verdünnungen, dann ist der elektrolytische Zustand der Lsg. die Ursache der Erregung. Alle Anionen erregen, alle Kationen lähmen. II. Die physiologische Wirkung jedes Ions ist abhängig von der Konz.; von der Art der elektrischen Ladung,

---

[1]) Pflügers Arch. 101, 607—635; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1577. — [2]) Amer. Journ. of Physiology 10, 290—323; Ref. Chem. Centr. 75, II, 139—140. — [3]) Amer. Journ. of Physiology 11, 455—496; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1420—1421.

von seinem elektrischen Gleichgewicht, bzw. seinem Potential; die chemische Zus. kann die Schnelligkeit und das Gewicht beeinflussen. *Ld.*

W. Nernst und J. O. W. Barratt. Über die elektrische Nervreizung durch Wechselstrom [1]). — Bekanntlich wirken Wechselströme von sehr schnellem Wechsel weniger nervenreizend als Gleichstrom oder Wechselstrom von kleiner Frequenz; die dafür aufgestellte Erklärung. daß solche Wechselströme fast ausschließlich an der Oberfläche des Körpers verlaufen, ist aus verschiedenen Gründen unrichtig. Vff. prüfen die von Nernst aufgestellte Theorie, nach der der Reiz durch Konz.-Änderungen in der Zelle hervorgebracht wird. Die mathematische Fassung dieser Theorie führt zu einer Formel, nach welcher die Stromintensität, die gerade noch einen Reiz ausübt, mit der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl direkt proportional ansteigt. Ein Froschnerv wurde mit seinem einen Ende festgelegt, mit dem andern an einem drehbaren Spiegel befestigt, so daß auch die kleinsten Zuckungen durch Bewegung des Spiegels kenntlich wurden. Durch den Nerv wurden Wechselströme verschiedener Wechselzahl geschickt und die Stromstärke notiert, bei der die erste Zuckung merkbar war. Es ergab sich die Gültigkeit obigen Gesetzes; die bis höchstens 12 Proz. steigenden. meist weit geringeren Abweichungen von demselben sind der schwierigen Meßmethode zuzuschreiben. Daß frühere Versuche keine so gute Bestätigung ergeben hatten, lag daran, daß der dort benutzte Wechselstrom nicht vollkommene Sinusform hatte, was auch bei der singenden Bogenlampe, mit der Vff. Versuche machten, der Fall war. Die Theorie setzt aber vollkommene Sinusform des Stromes voraus. *H. D.*

Berthelot. Bemerkungen über die Notwendigkeit, bei anthropologischen und paläontologischen Studien die Änderungen in den Dimensionen und im Volumen der Organe und Teile der Lebewesen zu untersuchen [2]). — Es scheint, daß beim Vergleiche der Statur und der relativen Größe verschiedener Skeletteile der Tier- und Menschenrassen verabsäumt wurde, auf die durch Trocknen, natürliches Befeuchten, sowie durch Fäulnis, Gärung, Oxydation, Wirkung des Wassers, Mumifikation usw. bewirkten Änderungen Rücksicht zu nehmen, und doch ist eine solche Berücksichtigung dringend nötig. *Ld.*

Hans Friedenthal. Über die Reaktionsbestimmung in tierischen Flüssigkeiten [3]). — Die Prüfung der Rk. einer Fl. durch Bestimmung des absoluten Gehaltes an H- oder OH-Ionen durch Messung mit Gasketten sowohl mit Pt- wie Pd-Elektroden ist unsicher; durch wiederholte Messungen gelingt es aber, wenigstens die Reaktionsstufe festzustellen. Bei der Prüfung einer annähernd neutralen Fl. mit verschiedenen Indicatoren wird bald saure, bald alkalische Rk. angezeigt. Eine Prüfung der Rk. in absolutem Maße ist bei Verwendung mehrerer Indicatoren durchzuführen, wenn man eine lückenlose Serie von n. Fll. in absteigenden Zehnerpotenzen des H-Ionengehaltes anfertigt und die Farbenrk. der zu prüfenden Fll. mit der Farbe der n. Fll. bei gleichem Indicator vergleicht. Auf 17 gleichen Stufen durchschreitet man das ganze Gebiet der

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 664—668. — [2]) Compt. rend. **139**, 834—835. — [3]) Verh. d. Ges. Deutscher Naturf. u. Ärzte 1903, II, 441—442; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1668—1669.

möglichen Rkk. in wäss. Lsg., welches von einer 2fachen n. Lsg. bis zu einer Lsg. reicht, die nur 5×10^{-15} H^+-Ionen im Liter enthält. Jede Reaktionsstufe hat ihre charakteristischen Färbungen mit den verschiedenen Indicatoren. In der Nähe des Neutralpunktes $CH = 1 \times 10^{-7}$ zeigen Lackmus, Neutralrot und sulfalizarinsaures Natrium starke Farbenänderungen, so daß sie die Bestimmung der Rk. im lebenden durchsichtigen Tier gestatten, während vorher die Messungen nur an einem durch Abdunsten von CO_2 alkalischer gewordenen Material möglich waren. Die Bereitung der n. Lsgg. bietet erhebliche Schwierigkeiten. Blutserum, Blutplasma, Speichel, Galle, Sperma, Harn, Meer- und Brunnenwasser haben einen H-Ionengehalt von $2 - 5 \times 10^{-8}$ g H-Ion im Liter. Größere Abweichungen von der neutralen Zone zeigten bisher nur Magensaft, Fleischfresserharn und Pankreassekret; viele Pflanzensäfte besaßen stark saure Rk. — H^+- und $(OH)^-$-Ionen sind in stärkeren Konzz. ein Gift für jeden lebenden Organismus. Die Innehaltung der Zone fast völliger Neutralität, bedingt durch die Ggw. starker Alkalien, die durch Überschuß schwacher Säuren neutralisiert sind, scheint allen Organismen gemeinsam zu sein. *Ld.*

M. Dennstedt und Th. Rumpf. Über die Bestimmung der anorganischen Bestandteile in menschlichen Organen [1]). — Die Analyse der Asche von Organen gibt kein richtiges Bild über die in ihnen enthaltenen anorganischen Verbb., weil beim Veraschen aus dem S und P der Eiweißstoffe Schwefelsäure und Phosphorsäure entstehen. Dennstedt und Rumpf haben deshalb die zerkleinerten Organe mit W. zuerst kalt behandelt, dann aufgekocht, in abgemessenen Mengen der Fl. das Eiweiß mit Tannin gefällt und im Filtrat SO_4H_2, PO_4H_3, Fe und Ca bestimmt. Gesamt-Fe und Ca, Mg und Alkalien wurden in der Asche bestimmt. Die Resultate der Analysen werden für 1000 Tle. fettfreier Trockensubstanz berechnet, die Bestandteile als Ionen angegeben. Es werden die Resultate der Analysen einer Leber und einer Blutprobe mitgeteilt. *Ld.*

M. Segale. Untersuchungen über das Vorhandensein von Arsen in den normalen Geweben vermittelst der biologischen Methode [2]). — Gautier [3]) hat im normalen menschlichen Organismen As nachgewiesen, dieser Befund wurde von mehreren Seiten angezweifelt. Segale hat nun mit Hilfe des *Penicillium brevicaule* menschliche Organe auf As geprüft und dieses in mehr als 60 Versuchen nachgewiesen, in 12 Fällen, bei Horngebilden, war das Resultat negativ. *Ld.*

Walther Hausmann. Zur Kenntnis des biologischen Arsennachweises [4]). — Aiptasia diaphana Rapp., eine Actinie, entwickelt nach kurzem Verweilen im Meerwasser, dem ein wenig arsenige Säure zugesetzt ist, ein nach Knoblauch riechendes Gas; es handelt sich hier wohl um die Bildung von *Arsinen*, welche nach Gosio [5]) auch durch Schimmelpilze gebildet werden. Aiptasia diaphana ist ein glashelles Tier, das durch symbiotisch in ihm lebende Algenzellen gelb bis braun gefärbt wird; diesen Algenzellen ist hauptsächlich die Arsinbildung zu-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 42—54. — [2]) Daselbst **42**, 176—180. — [3]) JB. f. 1899, S. 496. — [4]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 397—398. — — [5]) Ber. **30**, 1024; JB. f. 1897, S. 2809.

zuschreiben. Auch aus den Lsgg. von selenigsaurem und tellurigsaurem Natrium werden unangenehm riechende Gase gebildet. *Ld.*

Emil Abderhalden und P. Rona. Bildung von Zucker aus Fett [1]). — Seegen [2]) beobachtete nach Zusatz von Fett oder Fettsäuren zu einem bei 37° gehaltenen Gemenge von frischer Leber und Blut Zunahme der Reduktion und schloß daraus auf Zuckerbildung aus Fett. Weiss [3]) kam zu demselben Resultat. Eine Wiederholung der Versuche ergab, daß eine Vermehrung der reduzierenden Substanzen durch Zusatz von Fett oder Fettsäuren zum Leberbrei *nicht* eintritt. Die beobachteten Differenzen liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Es muß auch die ungleichmäßige Verteilung des Glycogens in der Leber in Betracht gezogen werden. Die Theorie der Zuckerbildung aus Fett wird durch diese Versuche nicht gestützt. *Ld.*

Gustav Embden. Über Zuckerbildung bei künstlicher Durchblutung der glycogenfreien Leber [4]). — Bei der Durchblutung völlig glycogen- und annähernd zuckerfreier Leber mit normalem Blut tritt eine Vermehrung des Blutzuckers ein; diese Vermehrung findet sich auch, wenn künstlich bezuckertes Blut verwendet wird; sie ist nach etwa einstündiger Durchblutung abgeschlossen. Führt man, wenn die Zuckerbildung abgeschlossen ist, ein frisches Blutquantum der Leber zu, so steigt der Zuckergehalt neuerdings an. Aus diesem Verhalten wird auf das Vorhandensein einer Zuckervorstufe im Blute geschlossen, doch liefert auch die Leber unter Umständen einen Teil des Materials zur Zuckerbildung. *Ld.*

Marco Almagia und Gustav Embden. Über das Auftreten einer flüchtigen, jodoformbildenden Substanz bei der Durchblutung der Leber [5]). — Das zur Durchblutung verwendete Blut gab ein Destillat, welches mit Jodlsg. und NaOH Jodoform lieferte. Die jodoformbildende Substanz dürfte Aceton sein, erwiesen ist das aber nicht. *Ld.*

P. Ehrlich und C. A. Herter. Über einige Verwendungen der Naphtochinonsulfosäure [6]). — Das Ideal jeder Farbenrk. muß eine glatt verlaufende Synthese sein, die zu gut definierbaren Körpern führt. Solche Synthesen können dazu dienen, eventuell unbekannte Substanzen in Sekreten erkennbar zu machen oder innerhalb des Organismus zur Entgiftung toxischer Agenzien zu führen. In dieser Hinsicht bedeutet die Verwendung der *1,2-Naphtochinonsulfosäure* von O. N. Witt [7]) einen Fortschritt; diese reagiert noch in sehr verd. Lsgg. mit einer großen Zahl organischer Verbb. unter Auftreten meist intensiver Färbungen. Bei der an Kaninchen vorgenommenen Injektion von Farbstofflsgg. verschiedener Konstitution ergab sich ganz verschiedene Verteilung in den Organen. Dieses Verhalten ist geeignet, die Verteilung der verschiedensten aromatischen Amidokörper im Organismus zu verfolgen. Es sind auch Versuche mit der weniger toxischen Naphtochinondisulfosäure angestellt worden, welche die erwünschten Resultate ergaben. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 303—307. — [2]) Die Zuckerbildung im Tierkörper, 1890, S. 151. — [3]) JB. f. 1898, S. 1306. — [4]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 44—58. — [5]) Daselbst, S. 59—62. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 379—392. — [7]) Ber. **24**, 3163; JB. f. 1891, S. 2075.

J. H. Kastle und **Elias Elvove.** Oxydation und Reduktion im animalischen Organismus und die toxische Wirkung von stark oxydierenden und reduzierenden Substanzen [1]). — Vff. haben untersucht, welche Veränderung gewisse Stoffe (NONa, NOH, NOOH, NOONa, NO_2OH, NO_2ONa) im Organismus von Kaninchen erfahren, wenn man diese Stoffe subcutan einführt, die Tiere mit gekochten Eiern fütternd, so daß der Urin der Tiere frei von Nitrat und Nitrit ist. Beim Einspritzen von NONa blieb der Urin frei von Nitrat und Nitrit, NOH führte zu reichlichen Mengen von Nitrat im Urin, doch war dieser frei von Nitriten. Nach Verabreichung von NOOH enthielt der Urin reichlich Nitrate, aber nur Spuren von Nitrit; spritzt man NOONa ein, so lassen sich im Urin sowohl Nitrate als auch Nitrite nachweisen. Nitrate neben wenig Nitrit enthielt der schwach alkalische Urin nach Einspritzen von NO_2OH. Auch bei Einführung von Nitraten wird ein Teil derselben zu Nitrit red. Höhere Tiere können also ein Nitrit oxydieren und ein Nitrat reduzieren. Vff. führen dann in ihrer Arbeit sowohl toxische, oxydierende Verbb. (Nitrate, Chlorate, Arsenate, Nitrobzl., Pikrinsäure, Chromate, organische Peroxyde und Übersäuren) an, sowie toxische reduzierende Substanzen (Nitrite, H_2S, Arsenite, Anilin, P, Phosphine, NH_2OH, Phenylhydrazin, Bzl., Toluol, sowie andere Kohlenwasserstoffe, Formaldehyd, Acetaldehyd, Methyl-A., Äthyl-A., Amyl-A. und andere Alkohole, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol usw.). Vff. haben bei einigen Substanzen auch die letale Dosis bestimmt. Von den reduzierenden Stoffen wirkt derjenige am meisten toxisch, der die größte Verwandtschaft zum O zeigt. *Tr.*

Stefan Tengström. Untersuchungen über die gallensauren Alkalien der Rindergalle [2]). — Wahlgren hat in der *Rindergalle* eine *Glycocholeïnsäure* nachgewiesen, vielleicht findet sich darin auch Taurocholeïnsäure; um dies zu prüfen, braucht man eine Methode zur fraktionierten Trennung der *Glycochol*- und *Taurocholsäure*, deshalb wurde das Verhalten der Galle zu fällenden Reagenzien geprüft. Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak eignen sich nicht zu dieser Trennung, ebenso nicht Fe_2Cl_6 und die kombinierte Anwendung von Alaun und Fe_2Cl_6. Versuche mit Neutralsalzen lehrten, daß sich Galle anders verhält als Lsgg. reiner gallensaurer Salze. Die Gallen, welche durch NaCl nicht fällbar sind, enthalten einen die Ausfällung hindernden Stoff. Seifen hindern die Fällung, und zwar Oleïnseife vollständig. Zum Schlusse wird ein Verfahren zur Darst. reinen Taurocholates aus Rindergalle angegeben. *Ld.*

Olof Hammarsten. Untersuchungen über die Gallen einiger Polartiere. II. *Über die Galle des Moschusochsen* [3]). — In den untersuchten Gallen des *Moschusochsen* konnten *Glycocholsäure*, *Glycocholeïnsäure* und gewöhnliche *Taurocholsäure* nachgewiesen werden. Der Schleim der Galle bestand aus einem Nucleoalbumin; die Galle enthielt fast kein Bilirubin, dagegen einen Stoff, der an der Luft in Cholehämatin übergeht. *Ld.*

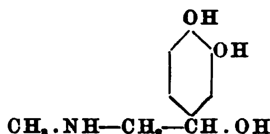
---

[1]) Amer. Chem. J. **31**, 195—207. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 210—222. — [3]) Daselbst **43**, 109—126.

Gabriel Bertrand. Über die chemische Zusammensetzung und Formel des Adrenalins [1]). — Bertrand hat unter möglichstem Ausschluß der atm. Luft aus der Nebenniere des Pferdes eine größere Menge Adrenalin dargestellt, dasselbe fraktioniert abgeschieden und die einzelnen Fraktionen analysiert. Es ergab sich aus den Resultaten der Analysen und der Mol.-Best., daß das Adrenalin eine einheitliche Substanz ist, der die Formel $C_9H_{13}NO_3$ zukommt, die auch Aldrich [2]) angegeben hat. *Ld.*

Gabriel Bertrand. Über die physikalischen Eigenschaften des Adrenalins [3]). — Das reine *Adrenalin* [4]) ist ein weißes kristallinisches Pulver, wl. in W., A., Ä., ll. in verd. Säuren und alkalischen Fll.; $[\alpha]_D^{20} = 53{,}5^0$, Smp. 263°. *Ld.*

Hooper Albert Dickinson Jowett. Die Konstitution des Epinephrins [5]). — Vf. hat durch die Analyse des sorgfältig gereinigten Präparates die Formel $C_9H_{13}O_3N$ bestätigt. Das *Epinephrin* liefert beim Schmelzen mit Ätzkali eine sehr geringe Menge von Protokatechusäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure, Ameisensäure und Methylamin, bei der Methylierung und nachträglichen Oxydation mit Permanganat Trimethylamin und Veratrumsäure. Es wird dem Epinephrin folgende Konstitutionsformel gegeben:



Ld.

H. Pauly. Zur Kenntnis des Adrenalins [6]). II [7]). — Neue Analysen des mit aller Sorgfalt rein dargestellten und geprüften *Adrenalins* führen Pauly zu dem Schlusse, daß seine früheren Angaben keiner Berichtigung bedürfen, daß die von Abel [8]) aufgestellte Formel $C_{10}H_{13}NO_3$, $^1/_2\,H_2O$ falsch und demgemäß die Bezeichnung Epinephrinhydrat aus der Literatur zu löschen ist. Der Name Epinephrin bleibt der durch Einw. von H_2SO_4 oder Erhitzen auf 178 bis 180° aus dem Adrenalin entstehenden Substanz, die als ein Umwandlungsprod. des letzteren anzusehen ist, vorbehalten. Mit Harnsäure liefert Adrenalin eine kristallinische Verb., mit Phenylsenföl einen Thioharnstoff. Durch Einw. von Benzoylchlorid wurde ein Prod. erhalten, das wahrscheinlich Dibenzoyladrenalin ist. Auf Grund des gesamten experimentellen Materials wird zum Schlusse eine Konstitutionsformel für das Adrenalin aufgestellt. *Ld.*

H. Pauly. Berichtigung [9]). — In der letzten Abhandlung über Adrenalin [10]) soll es heißen: 15,0 ccm statt 15,5 ccm. *Ld.*

Emil Abderhalden und Peter Bergell. Zur Kenntnis des Epinephrins (Adrenalins [11]). — Die Vff. schließen sich der Ansicht

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1188—1193; Compt. rend. 139, 502—504. — [2]) Amer. Journ. of Physiology 5, 457. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1289. — [4]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [5]) Chem. Soc. J. 85, 192—197. — [6]) Ber. 37, 1388—1401. — [7]) Vgl. Ber. 36, 2944; JB. f. 1903, S. 1938. — [8]) Ber. 36, 1839; JB. f. 1903, S. 1937. — [9]) Ber. 37, 1874. — [10]) Daselbst, S. 1392; vgl. das vorausgehende Referat. — [11]) Ber. 37, 2022—2024.

Paulys[1]) an, der die Formel $C_9H_{13}NO_3$ verteidigt, machen aber auf die Oxydierbarkeit der Substanz bezüglich der Bewertung der Analysenzahlen aufmerksam. *Ld.*

E. Friedmann. Zur Kenntnis des Adrenalins (Suprarenins[2]). — Friedmann hält es für sehr wahrscheinlich, daß dem *Adrenalin* die von Pauly[3]) aufgestellte Formel

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \bigcirc — CH(OH).CH_2.NH.CH_3$$

zukommt. Auf synthetischem Wege sucht er dieselbe in folgender Weise zu stützen: Aus Methylamin und Chloracetylbrenzkatechin erhält man Methylaminoacetobrenzkatechin; sein Tribenzolsulfoderivat ist von der durch Oxydation des Tribenzolsulfoadrenalins erhaltenen Verb. nicht zu unterscheiden. *Ld.*

Hans Meyer. Zur Konstitution und Synthese des Suprarenins (Adrenalins[4]). — Meyer stellt fest, daß die kürzlich von Friedmann[5]) mitgeteilten Versuche zur Konstitutionsaufklärung des *Adrenalins* bereits von F. Stolz unter Leitung von W. Roser im Laboratorium der Höchster Farbwerke mit ihm gemeinsam ausgeführt worden sind. *Ld.*

Friedrich Stolz. Über Adrenalin und Alkylaminoacetobrenzkatechin[6]). — Eigene Analysen bestätigen die Formel $C_9H_{13}NO_3$. Beim Methylieren des *Adrenalins* wurde ein Prod. erhalten, das, mit Permanganat oxydiert, Veratrumsäure, beim Spalten durch Alkali Trimethylamin liefert. Bei Einw. von CH_3J und alkoh. Natron wurde Vanillin gebildet. Erhitzen des Adrenalins mit Natronlauge ergab Methylamin. Chlorbenzoylchlorid und Natronlauge ergaben Trichlorbenzoyladrenalin, $C_9H_{10}NO_3(CO.C_6H_4Cl)_3$. Diese Resultate ließen auf die Konstitution $C_6H_3(OH)_2.CH(OH).CH_2.NH.CH_3$ oder $C_6H_3(OH)_2.CH(NH.CH_3).CH_2.OH$ schließen. Diese Formeln erklären die Spaltung von Methylamin aus Adrenalin und von Trimethylamin aus dem Methylierungsprod., ebenso das Entstehen von Veratrumsäure und von Vanillin. Es wurde nun versucht, Verbb. obiger Konstitution synthetisch herzustellen; die erhaltenen Alkylaminoacetobrenzkatechine wirken physiologisch qualitativ so wie Adrenalin, durch Reduktion entstehen Verbb., deren physiologische Wirksamkeit der des Adrenalins noch näher kommt. *Ld.*

E. Weyrich. Die blutdrucksteigernde Substanz der Nebennieren, das Suprarenin[7]). — *Suprarenin* wird aus frischen Rindernebennieren durch Ausziehen mit angesäuertem W. erhalten; es ist hellbraun bis gelb oder grauweiß mikrokristallinisch, wl. in W., unl. in A. und Ä. In verd. HCl löst es sich zu einer smaragdgrünen Fl., die durch etwas NH_3 rot wird. Das Chlorhydrat wird durch NH_3 und Alkalicarbonate, aber nicht durch die Acetate gefällt. Es darf keine Eiweißrk. geben, die wäss. konz. Lsg. darf durch A. nicht gefällt werden. Man gibt dem Suprarenin die Formel $C_{10}H_{15}NO_3 + {}^1/_2 H_2O$ und nimmt an, daß es eine aminobrenzkatechinähnliche Substanz ist. *Ld.*

---

[1]) Ber. 36, 2944; JB. f. 1903, S. 1938. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 6, 92—93. — [3]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [4]) Centralbl. Physiol. 18, 501; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1744. — [5]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [6]) Ber. 37, 4149—4154. — [7]) Verh. d. Ges. Deutscher Naturf. u. Ärzte 1903, II, S. 127—129; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1575—1576.

John J. Abel. Darstellung und Eigenschaften eines Abbauproduktes des Epinephrins [1]). — Durch die Einw. von HNO_3 auf gereinigtes *Epinephrinhydrat* wurde neben viel Oxalsäure eine Base von der Zus. $C_3H_4N_2O$ erhalten, welche vielleicht mit den Pyrazolonkörpern verwandt ist. Zum Schlusse verteidigt Vf. seine Adrenalinformel $C_{10}H_{23}NO_3 . 1/2 H_2O$. *Ld.*

C. Gessard. Über das Pigment der Nebennieren [2]). — Das Chromogen der Nebennieren ist bei Sauerstoffabschluß farblos, es entsteht durch Einw. der Tyrosinase auf Tyrosin; wir kennen es nur im gefärbten Zustande, in dem es bei freiem Luftzutritt erscheint. Unsere Kenntnis über die Rolle des Tyrosins bei der Bildung des melanotischen Pigmentes wird durch die Tatsache bereichert, daß eine Umwandlung des Tyrosins im Organismus in den Nebennieren erfolgt; gewisse Veränderungen in diesen begleiten die Melanodermie. Das Adrenalin zeigt die Farb-Rk. des Nebennierensaftes. *Ld.*

H. Thierfelder. Über das Cerebron [3]). — Gamgee [4]) hat das *Cerebron* [5]) schon früher als *Pseudocerebrin* beschrieben. Bei der Spaltung mit 7%iger H_2SO_4 liefert das Cerebron Galactose, *Cerebronsäure*, $C_{25}H_{50}O_3$, welche das Hydroxylderivat einer Säure, $C_{25}H_{50}O_2$, ist und eine Base, $C_{17}H_{35}NO_2$, die wahrscheinlich mit Thudichums *Sphingosin* [6]) identisch ist. *Ld.*

W. Cramer. Protagon, Cholin und Neurin [7]). — Cramer wendet zur Darst. des *Protagons* folgendes Verfahren an: Frisches Ochsengehirn wird mit heißer Glaubersalzlsg. koaguliert, dann mit A. extrahiert; bei 0° scheidet sich das Protagon aus, das aus A. umkristallisiert und mit Ä. vom Cholesterin befreit wird; es ist ein weißes beständiges Pulver, Smp. 192,5°. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den von anderen Autoren erhaltenen stimmen, nur der S-Gehalt ist sehr hoch (0,71 Proz.). *Cholin* wird durch Kochen mit Barytwasser nicht in *Neurin* übergeführt; sein Platinsalz wird beim Umkristallisieren nicht verändert. Protagon liefert beim Kochen mit Barytwasser nur Cholin, kein Neurin. Es wurden noch dargestellt das Golddoppelsalz und das Chromat des Cholins und das Chromat des Neurins. *Ld.*

Agnes Kelly. Beobachtungen über das Vorkommen von Ätherschwefelsäuren, von Taurin und Glycin bei niederen Tieren [8]). — Ätherschwefelsäuren wurden nachgewiesen: in Spirographisröhren, im Stützgerüst von Tubularia und Sertularella, in der Haut von Stichopus regalis, Palmipes Asterias rubens, Spuren bei Asterina und den Ophiuriden; dagegen waren frei davon: das Stützgerüst von Alcyonium, Cellaria, Byssus von Mytilus und der Kopfknorpel einer Sepie. In den Muskeln und Bojanusschen Organen von Pecten opercularis und Mytilus edulis fand sich Taurin, Glycocoll fand sich nur bei Pecten. *Ld.*

Lafayette B. Mendel. Über das Vorkommen von Taurin in den Muskeln von Weichtieren [9]). — Im Ausschluß an die Mitteilung von

[1]) Ber. 37, 368—381. — [2]) Compt. rend. 138, 586—588. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 21—31. — [4]) Textbook of the Physiological Chemistry London 1880. — [5]) Vgl. Zeitschr. physiol. Chem. 30, 542 (1900). — [6]) Die chemische Konstitution des Gehirns, S. 187, Tübingen 1901. — [7]) Journ. of Physiology 31, 30—37; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1644—1645. — [8]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 377—383. — [9]) Daselbst, S. 582.

A. Kelly [1]) wird berichtet, daß es gelang, aus den Muskeln von Sycotypus canaliculatus, Fulgur carica und Haliotis *Taurin* darzustellen. *Ld.*

Georg Friedrich Meyer in Braunschweig. Verfahren zur Herstellung von Trockenpräparaten aus tierischen und pflanzlichen Säften für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittelzwecke. [D. R.-P. Nr. 154732] [2]). — Die Säfte werden mit solchen Mengen vom Kristallwasser befreiten Salzes gemischt, daß der Wassergehalt des betreffenden tierischen oder pflanzlichen Saftes annähernd der Kristallwassermenge des Salzes entspricht. Die erhaltenen Trockenpräparate werden in der Kälte durch Lagern im luftverdünnten Raume oder über wasserentziehenden Substanzen wieder vom Kristallwasser befreit und mit neuen Mengen organischer Fl. vermischt. *Oett.*

J. Herzfeld in Fürth i. B. Verfahren zur Konservierung von festen Nahrungsmitteln aller Art mittels Kohlensäure unter Druck. [D. R.-P. Nr. 147653] [3]). — Aus den zu konservierenden, festen, zwecks Öffnung der Poren entsprechend erwärmten Nahrungsmitteln wird durch CO_2 die Luft aus den Zellen unter abwechselnder Anwendung von höherem und niederem Druck verdrängt. *Oett.*

J. A. Le Clerk und W. L. Dubois. Bestimmung des Schwefels und der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln, Faeces und Harn [4]). — Vergleichende Untersuchungen mit den kalorimetrischen Methoden von Berthelot [5]) und von Parr [6]) und mit der Methode von Osborne [7]) lehrten, daß die Methode von Berthelot weniger S ergibt als die beiden anderen; bei der Bestimmung der Phosphorsäure werden nach den drei Methoden übereinstimmende Resultate erhalten. *Ld.*

Rudolf Emmerich in München. Verfahren zur Haltbarmachung von Fleisch in rohem Zustande. [D. R.-P. Nr. 146968] [8]). — Man spült die Anfangsteile der größeren Gefäße (Saug- und Schlagadern) der Schlachttiere vor ihrer Zerteilung mit einer entwickelungshemmenden Fl. (Essigsäure oder dergleichen) aus. *Oett.*

J. Froidevaux. Nachweis der Alkalifluoride im Fleische und in den Fleischwaren [9]). — Das zu untersuchende Fleisch wird eingeäschert, die Asche mit wenig W. ausgekocht, die Fl. filtriert, neutralisiert, mit ClH angesäuert, mit Ammoniumacetat versetzt, mit $CaCl_2$ ausgefällt; der entstandene Niederschlag wird dann durch Behandeln mit SiO_2 und H_2SO_4 identifiziert. *Ld.*

H. S. Grindley. Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Fleisches [10]). — Ein beträchtlicher Anteil des rohen Fleisches ist in kaltem W. l., und zwar 12,14 Proz. des Gesamteiweißes, 22 Proz. des Gesamt-N. Der N des Kaltwasserextraktes verteilt sich gleich auf Eiweiß und Nichteiweißstoffe. Die Acidität eines Fleischauszuges nimmt bei der Koagulation seiner Eiweißkörper zu. Die Eiweißkörper des gekochten Fleisches sind in kaltem W. und 10%iger Na Cl-Lsg. weniger l. als die des rohen Fleisches. Kaltes W. löste 3,06 Proz. N-Substanz aus rohem Fleische, 0,5 Proz.

---

[1]) Vgl. das vorausgehende Referat. — [2]) Patentbl. 25, 1747. — [3]) Daselbst, S. 159. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1108—1113. — [5]) Compt. rend. 114, 317; JB. f. 1892, S. 290. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 646 (1900). — [7]) Daselbst 24, 142 (1902). — [8]) Patentbl. 25, 89. — [9]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 11—12. — [10]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1086—1107.

aus gekochtem. 10 %ige NaCl-Lsg. extrahierte aus rohem Fleische 6,1 Proz., aus gekochtem 0,5 Proz. Eiweißstoffe. 0,15 %ige HCl löste aus rohem Fleische 2,28 Proz., aus gekochtem 2,3 Proz. Eiweißstoffe. 0,15 %ige Kalilauge löste aus rohem Fleische 2,88 Proz., aus gekochtem 4,84 Proz. Eiweißstoffe. Heißes W. löst aus rohem Fleische 0,49 Proz., aus gekochtem 6,24 Proz. Eiweiß. Durch aufeinander folgende Extraktion des rohen Fleisches mit kaltem W., 10 %iger ClNa-Lsg., 0,15 %iger HCl, 0,15 %iger Kalilauge und heißem W. werden 95,22 Proz. des Gesamteiweißes gelöst, vom gekochten Fleische nur 50,59 Proz. *Ld.*

M. Wintgen. Über den Nachweis von Hefeextrakt in Fleischextrakt [1]). — Bei Fleischextrakten ist das nach Aussalzen mit Zinksulfat resultierende Filtrat stets völlig klar, bei Hefeextrakten dagegen stark getrübt. In Gemischen von Fleischextrakt mit 20 bis 30 Proz. Hefeextrakt wurde noch eine deutliche Trübung des Filtrates beobachtet. *Ld.*

C. Arnold und C. Mentzel. Zur Untersuchung von Fleischextrakt und Hefeextrakt [2]). — Nach Searl soll man im Fleischextrakt noch 1 Proz. Hefeextrakt mittels alkalischer Cupritartratlsg. nachweisen können, indem bei Ggw. des Zusatzes von Hefeextrakt ein bläulich weißer Niederschlag entsteht. Vff. halten diese Methode jedoch für unzuverlässig, da die obige Cu-Lsg. beim Kochen für sich oder mit W. infolge der Abscheidung von braunrotem Cu_2O eine geringe Menge des blauweißen Niederschlages nicht mit Sicherheit erkennen läßt. Es liegt nun eine nachträgliche Verbesserung der Searlschen Methode vor, bei der die wäss. Lsg. des Extraktes zunächst mit A. gefällt und die zur Rk. verwendete Extraktmenge wesentlich erhöht wird. Durch die A.-Fällung werden die Hefeneiweißstoffe, die mit Cu-Lsg. in Rk. treten, gereinigt und dieselben in der Fleischextraktfällung angereichert. Die Zersetzlichkeit der Cu-Lsg. bleibt jedoch bestehen und dieser Fehler wird nur durch Vermehrung der Substanzmenge gemildert. Nach dieser verbesserten Methode lassen sich nach Vffn. noch Verfälschungen mit etwa 20 Proz. erkennen. Zum Schluß machen Vff. darauf noch aufmerksam, daß Siris (Hefenextrakt) im Gegensatz zu Wuk und Ovos im H_2O- und Mineralstoffgehalt keine konstante Zus. zeigt. *Tr.*

---

[1]) Arch. Pharm. 242, 537—538. — [2]) Pharm. Zeitg. 49, 176.

Autorenregister.

Abderhalden, Emil. Die Monoaminosäuren des Salmins 2091.

Abderhalden, Emil s. Diels 1511; s. Fischer 1886, 2088.

Abderhalden, Emil u. Lewellys F. Barker. Nachweis von Aminosäuren im Harn 1211.

Abderhalden, Emil u. Peter Bergell. Zur Kenntnis des Epinephrins 2162.

Abderhalden, Emil, Peter Bergell u. Theodor Dörpinghaus. Die Kohlenhydratgruppe des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins 2086.

Abderhalden, Emil u. Carl Oppenheimer. Vorkommen von Albumosen im Blute 2103.

Abderhalden, Emil u. P. Rona. Die Abbauprodukte des Thymushistons 2091; Bildung von Zucker aus Fett 2160.

Abderhalden, Emil u. A. Schittenhelm. Die Abbauprodukte des Elastins 2107.

Abegg, R. Elektrodenvorgänge und Potentialbildung bei minimalen Ionenkonzentrationen 15; Valenz und periodisches System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen 17; Konstitution von Salzlösungen 66.

Abegg, R. u. A. J. Cox. Chromat, Bichromat und Chromsäure 302.

Abegg, R. u. W. Herz. Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage 354.

Abel, Emil. Fortschritte der technischen Elektrochemie im Jahre 1903, 204; zur Kenntnis der Theorie der Oxydationsmittel 310; Theorie der Hypochlorite 440.

Abel, John J. Darstellung und Eigenschaften eines Abbauproduktes des Epinephrins 2164.

Abel, J., F. Janson u. E. Rocke. Darstellung gefärbten Sorelcementes 577; Darstellung von Sorelcement 577.

Abelous, J. E. Vorkommen eines oxydierenden und reduzierenden Fermentes in den Pflanzen 2132.

Abelous, J. E. u. J. Aloy. Anwesenheit einer oxydierend-reduzierenden Diastase bei den Pflanzen 2132.

Abelous, J. E. u. H. Ribaut. Über die Nichtexistenz des Philothions, einer angeblich Schwefel reduzierenden Diastase 2132.

Ackroyd, William. Wirkung von Radiumstrahlen auf Alkalihaloide und analoge Hitzewirkungen 182; über die Farbe von Radiumverbindungen 185.

Acree, S. F. Über die Reduktion des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen 1490; über o-, m- und p-Tolyldiphenylcarbinol 1493; Esterifizierung der Benzilsäure und der Mandelsäure 1582; Darstellung von Phenylurazol aus α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid, sowie Berichtigung hierzu 1939; Notiz über einige Reaktionen in der Urazolreihe 1940; über Acetylderivate des Phenylurazols 1940; über einige Synthesen mit Hilfe von Phenylnatrium und Alkylmagnesiumbromiden 2072; über α-Naphtylmagnesiumbromid 2073.

Acree, S. F. u. O. W. Willcox. Über 1-Phenyl-3,5-dithiourazol 1941.

Aktiengesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik Richard Mayer. Verfahren zur Darstellung von Alkali- oder Erdalkaliantimonlactaten 937.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Verfahren zur Darstellung von Bromlecithin 895; Verfahren zur Darstellung nahezu geschmackloser organischer Jodpräparate 926; Verfahren zur Darstellung

von Glycolsäuren des Pyrogallols und seiner Alkyläther 1478; Darstellung von Phenyl-o-carbonsäure 1569; Verfahren zum Färben von Haaren u. dgl. 1810; Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe 1998; Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes 2009; Darstellung gelber und blauer Schwefelfarbstoffe 2010; Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben 2047; Verfahren von besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen aus 2,3-Oxynaphtoësäure 2047.

Akkumulatorenfabrik A.-G. Berlin. Verfahren zur Darstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler unter Verwendung von aufquellbarer wirksamer Masse 239.

Adler, Rudolf u. Oskar. Über eine Reaktion im Harn bei der Behandlung mit Resorcin (Erwiderung an Herrn Professor H. Rosin) 1209; über eine Reaktion im Harn bei der Behandlung mit Resorcin 1209; Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegenüber Blut mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut 2101.

Administration der Minen von Buchsweiler. Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyannatrium aus einer Ferrocyancalciumlösung 561.

Adolph, G. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Steiner über die Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride vermittelst des Glockenverfahrens 617.

Aeuer, H. s. Köthner 444, 445.

Ahrendts, K. Darstellung von Kunststeinen unter Zusatz von Rückständen aus der Leblanc- und Ammoniaksodafabrikation 625.

Ahrens, Felix B. u. Richard Gorkow. Über Steinkohlenteerbasen 1980.

Aisinmann, S. Kontinuierliche Destillation in der Erdölindustrie 823.

Ajax Metal Company. Verfahren zur Entfernung und Ersetzung einzelner Bestandteile einer Kupferlegierung 764.

Akselrod, Salomon. Verfahren zur Veränderung der Konsistenz von fetten Ölen, Tranen und Harzen 1062.

Alber, E. Ein neuer Vorstoß zur fraktionierten Vakuumdestillation 392.

Albert, Friedrich s. Knoevenagel 1633.

Albert, R. s. Malkomesius 1160.

Alberti, R. Verfahren zur Verarbeitung von im Bleihüttenbetriebe fallenden, Zinksulfid, Eisen und Kieselsäure enthaltenden Schlacken durch Behandlung der Schlacken mit Säure und nachfolgende Röstung 734.

Albrecht, A. Ursache der Korrosion der Gasmesser 547.

Alexander, Hans. Fortschritte auf dem Gebiete der Gasometrie bzw. Gasmessung und Gasanalyse 380.

Alexander, Paul. Sauerstoffhaltige Kautschukarten 1727; Schwefelbestimmung in Kautschukwaren 1786; über die Webersche Methode zur direkten Bestimmung des Kautschuks in Kautschukwaren und Rohkautschuk 1786; Bestimmung des Schwefels in Kautschukwaren 1786.

Alexander, Theodor. Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd 2023.

Alexander, W. Methoden der Asphaltanalyse 832.

Alexander-Katz, B. Verfahren zur Herstellung eines Kleb- und Verdickungsmittels 1164.

Alleman, Gellert. Weitere Untersuchungen über p-Toluoldiazoniumsulfat und über die Einwirkung von Schwefelsäure auf p-Kresolmethyläther 1444.

Allen, Alfred H. u. Arnold R. Tankard. Die Bestimmung von Borsäure in Apfelwein, Früchten usw. 658.

Allgemeine Elektro-Metallurgische Gesellschaft m. b. H. Verfahren zur Chlorierung von Schwefelmetallen auf nassem Wege 342.

Alliot, Henri u. Gilbert Gimel. Wirkung der Oxydationsmittel auf die Reinheit der industriellen Gärungen 2121.

Almagia Marco u. Gustav Embden. Das Auftreten einer flüchtigen jodoformbildenden Substanz bei der Durchblutung der Leber 2160.

Aloys, J. s. Abelous 2132; s. Frébault 1440.

Alsberg, Carl Luca. Nucleïnsäure 2093.

Alt, H. Calorimetrische Messungen an flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff 410.

Alway, Frederick J. Darstellung aromatischer Nitrosoverbindungen 1522.

Alway, Frederick J. u. Walter D. Bonner. Die Nitrosozimtsäuren und ihre Ester 1523.

Alway, Frederick J. u. Ross A. Gortner. Die Molekulargewichte der gelben Nitrosoverbindungen 1523.

Alway, Frederick J. u. Reuben M. **Pinckney**. Über gewisse Stickstoffverbindungen 1523.
Amberg, R. Wertigkeit der Elemente 18; über Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden 365; über die elektrolytische Fällung des Palladiums 365; zur Theorie der Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten 365; über die elektrolytische Fällung des Palladiums 793.
Amberger, Conrad s. **Paal** 108.
Ambühl, S. Schüttelhülse zur Acidbutyrometrie 1043.
Amenomiya, F. s. **Gadamer** 1848.
Ammann, Louis s. **Lindet** 1059.
Ampola, G. u. F. **Scurti**. Das Tabaksamenöl. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften und seine Zusammensetzung 1078.
Anderlini, F. s. **Nasini** 133, 291.
Andreasch, Rudolf. Über einige Phtalylderivate der α-Aminopropionsäure 1590.
Andrews, W. Launcelot. Anwendung von Baryum- und Silberchromat bei der Bestimmung von Sulfaten und Chloraten 463; **Sprengels** Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Nitraten 496.
Andrlik, K. Gewinnung von Betaïn aus den Abfalllaugen von Melasse von der Melasseentzuckerung mittels Strontian 1185.
Andrlik, K. u. V. **Stanek**. Über die Methode von **Kovář** zur Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz 1147.
Angeli, Angelo. Neue Untersuchungen über Diazofettsäuren 1240; neue Bildungsweise von Diazoverbindungen 2028.
Angeli, Angelico u. Francesco **Angelico**. Neue Reaktion des Nitroxyls (Dioxyammoniak) 483; einige Hydroxamsäuren 847; Untersuchungen über die Nitrosoindole 1894.
Angeli, A. u. A. **d'Angelo**. Über die Diazoindole 1889.
Angelico, Francesco s. **Angeli** 483, 847, 1894.
Angelico, F. u. E. **Calvello**. Über einige Umformungen der Nitrosopyrrole 1882.
Angelico, F. u. G. **Velardi**. Über das Nitroindol 1887.
Angeloni, L. s. **Balbiano** 1265.
Angelucci. Ein Rektifikationsrohr für den Laboratoriumsgebrauch 393.
Angelucci, Ottorino. Konstitution der Pernitrosoverbindungen 846.
Angenot, Henri. Bestimmung des Zinns im Weißblech 595; Bestimmung des Zinns, Antimons und Arsens in Erzen und Legierungen 595.
Anschütz, R. u. W. **Bertram**. Über die Anilide und Phenetidide der Acetylglycolsäure und der Acetylsalicylsäure 935; über die Acetylgärungsmilchsäure 936; über die Aconitanhydridsäure 1009.
Anselmier, J. Verfahren, um Curcuma im Rhabarber zu erkennen 1801.
Anselmino, O. Salzbildung von aromatischen Basen mit Dicarbonsäuren 1367.
Anselmino, O. s. **Auwers** 1368.
Aparin, J. Die Untersuchung des fetten Öles aus der Erdbeere 1066.
Apelt, O. s. **Vorländer** 1887.
Apitzsch, Hermann. Zur Darstellung des Dibenzylketons 1656; Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Dibenzylketon 1657.
Apitzsch, H. u. F. **Metzger**. Zur Kenntnis der Reduktion der Ketone 1645.
Appelius, W. Bestimmung des Chromoxyds in Chromledern und Trennung des Chromoxyds von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen 714.
Appelius, W. u. Hans **Sichling**. Bestimmung des Chromoxyds in Chromledern und Trennung des Chromoxyds von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen 1828.
Arbenz, E. s. **Erlenmeyer** 1531, 1573.
Archbutt, L. Notiz über „H. R. **Procter**, Einige neue Methoden der technischen Wasseranalyse" 424; Notiz über die Bestimmung der Jodzahl durch Jodbromid 1017.
Archetti, Andrea. Einwirkung von Jodsäure auf Harnsäure 1213; Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Harn 1214; zu den Untersuchungen von Prof. Egidio **Pollacci** über die Rhodanwasserstoffsäure im Harn 1214; chemische Wirkung des Lichtes auf eine wässerige Lösung von Pikrinsäure bei Gegenwart von Brom 1440; zur Ermittelung des Phenocolls in Vergiftungsfällen 1455.
Archibald, Ebenezer s. **Walker** 215.
Archibald, E. A. u. D. **McIntosh**. Die verflüssigten Hydride von Phosphor, Schwefel und der Halogene als Lösungsmittel 216.
Archibald, Ebenezer Henry. Eine Revision des Atomgewichts von Rubidium 630.
Archibald, Ebenezer Henry u. Douglas **McIntosh**. Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Additionsverbindungen der Halogenwasserstoff-

säuren mit organischen Substanzen und die höheren Valenzen des Sauerstoffs. Asymmetrischer Sauerstoff 805.
Archibald, E. H. u. D. McIntosh. Die Schmelzpunkte von festem Chloroform, Toluol und Äther 808.
Arendt, Ch. u. G. de la Royère. Verfahren zur Herstellung von Papier 1163.
Ariès, E. Fundamentalgesetz der osmotischen Erscheinungen 46; Theorie der verdünnten Lösungen auf Grund des van 't Hoffschen Gesetzes 46; Formeln der Tonometrie und Kryoskopie 47.
Armstrong, Edward Frankland. Studien über Enzymwirkungen. II. Reaktionsgeschwindigkeit durch zuckerspaltende Enzyme und ihr Verhalten zum Massenwirkungsgesetz 336; der Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Wirkung von zuckerspaltenden Enzymen 337; Studien über Enzymwirkung. V. Hydrolyse isomerer Glucoside und Galactoside durch Säuren und Enzyme 338.
Armstrong, Edward Frankland u. Paul Seidelin Arup. Die stereoisomeren Glucosen und die Hydrolyse von Glucosidacetaten 1133.
Armstrong, Frankland Edward u. Robert John Caldwell. Die zuckerspaltende Wirkung von Säuren, verglichen mit der von Enzymen 337; Studien über Enzymwirkung. VI. Die zuckerspaltende Wirkung von Säuren im Gegensatz zu der der Enzyme 338.
Armstrong, Henry E. Die Verzögerung der Verbrennung durch Sauerstoff 310; Enzymwirkung in Beziehung zur Geltung der Ionentheorie und den Erscheinungen des Lebens 337; Verzögerung der Verbrennung durch Sauerstoff 411.
Armstrong, J. Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen durch Reduktion des Blei- und Silbergehaltes unter Verschlackung des Zinkgehaltes 733.
Arndt, K. Über das metallische Calcium 641.
Arnold, Alfred s. Erlenmeyer 1391, 1392.
Arnold, C. u. C. Mentzel. Untersuchung von Fleischextrakt und Hefeextrakt 2166.
Arnold, Carl u. Georg Werner. Zur Lysolanalyse 1442; zur Kresolbestimmung im Liquor Cresoli saponat. 1443.
Arnold, J. O. u. G. B. Waterhouse. Der Einfluß von Schwefel und Mangan auf Stahl 685.
Arnold, Robert B. s. Noyes 1154.
Arnot, Robert s. Knoevenagel 1628.
Aron, Hans s. Rosenheim 596.
Arrhenius, Svante. Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die serumtherapeutischen Fragen 287; die Serumtherapie vom physikalisch-chemischen Standpunkte 288.
Arrhenius, Svante u. Thorvald Madsen. Toxine und Antitoxine 287.
Arth, G. Über die Bestimmung des calorimetrischen Effektes von Hochofengasen vermittelst der calorimetrischen Bombe 126.
Artmann, Paul. Meßgefäß für die maßanalytische Bestimmung des Mangans nach Schneider 709.
Artmann, Paul s. Müller 111.
Arup, Paul Seidelin s. Armstrong 1133.
Arzberger, H. Ein neuer H_2S- bzw. CO_2- oder H-Entwickelungsapparat 388, 389.
Aschan, O. Neue Bildungsweise für die Alkylhaloide 843; über die Darstellung von Bernsteinsäure und Adipinsäure aus Petroläther 980; über das fünfwertige Stickstoffatom 1992.
Aschley. Kieselsäurebestimmung 570.
Ascoli, M. u. A. Bonfanti. Über Blutserumdiastasen und Antidiastasen 2126.
Ashbrook, Donald L. Elektrolytische Trennungen, die mit rotierender Elektrode möglich sind 366.
Ashby, Sydney Francis. Vergleich der nitrifizierenden Kraft von Bodenarten 488.
Aso, K. Organische Verbindungen der Phosphorsäure im Boden 574.
Astruc, A. u. E. Baud. Thermochemie und Acidimetrie der monomethylarsinigen Säure 1246.
Atkinson, G. A. S. s. Perman 472.
Atomgewichtsausschuß. Bericht des Internationalen 19.
Attwell, Herbert More s. Forster 1715.
Atwood, W. P. Die Anwendung von Anilin zur Gehaltsbestimmung von Anilinfarben 1796.
Auerbach, Alexander u. Hans Friedenthal. Reaktion des menschlichen Harnes unter verschiedenen Ernährungsbedingungen und ihre qualitative Bestimmung 1208.
Auerbach, Friedrich. Über Kalium-Magnesiumcarbonat 269; zur Härte-

bestimmung in Wässern 427; der Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen 452.

Aufrecht, A. s. **Meyer** 611.

Auger, V. Über die Thioameisensäure 1079; neue Darstellungsmethode organischer Phosphorverbindungen 1242; Einwirkung der Halogenderivate der drei- und fünfwertigen Metalloide auf die Halogenalkylverbindungen 1243; über das Methylarsen 1246; die Reaktion der Säurechloride auf aromatische tertiäre Basen 1400.

Auger, V. u. M. Billy. Über die Manganimanganate der alkalischen Erden 711; Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Halogenderivate des Phosphors, Arsens und Antimons 1242.

Austin, Percy Corlett s. **Senier** 2003.

Autenrieth, W. Über den mikrochemischen Nachweis des Strontiums und über Strontiumchromat 650.

Autenrieth, W. u. R. Bernheim. Einwirkung von Ammoniak und Äthylamin auf die Ester der Sulfonsäuren 896; über Äthylsulfonderivate des p-Phenetidins und deren pharmakologische Bedeutung 1454.

Auwers, K. Molekulare Umlagerungen acylierter Amidooxyverbindungen 1368; über Spaltung von Phenolestern durch organische Basen 1371; über die Kondensationsprodukte aus Pseudophenolen mit Dimethylanilin und analogen tertiären Basen 1372; über eine neue Verwendung der sogenannten „Pyridinmethode" bei Acylierungen 1457; zur Spaltung von Phenolestern durch organische Basen 1457; über Bildung und Spaltung von Diphenylmethanderivaten 1471; zur Kenntnis des o-Amidobenzylalkohols und des μ-Methylphenpentoxazols 1483; Umlagerung von O-Acylverbindungen in N-Derivate 1624.

Auwers, K. u. R. Bondy. Vermischte Beobachtungen über Acylierungen 1458; über Phenylhydrazone einiger aromatischer Oxyaldehyde 1624.

Auwers, K. u. O. Bürger. Über Phenylhydrazone einiger aromatischer Oxyaldehyde 1626.

Auwers, K. u. K. Sonnenstuhl. Über Acylierung von Verbindungen mit gemischten Funktionen 1626.

Babel, Alexis s. **Oesterle** 1835.

Babbit, H. C. Feststehender **Hempel**scher Apparat 384.

Bach, A. Über die Wirkungsweise der Peroxydase bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoffsäure 333; zur Kenntnis der Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluß des Lichtes 553; über die Wirkungsweise der Peroxydase bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoffsäure 2128; Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluß des Lichtes 2143.

Bach, A. s. **Chodat** 332, 2127, 2128.

Bach, A. und R. Chodat. IX. Geschwindigkeit der Peroxydasereaktion 333; Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. VIII. Über die Wirkungsweise der Peroxydase 333; IX. Geschwindigkeit der Peroxydasereaktion 2128.

Bach, J. Verfahren zur Darstellung feuerfester Gegenstände aus Chromerz 713.

Bade, F. s. **Erlenmeyer** 1527.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zur Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren 460; Verfahren zur Darstellung von Alkalimetalloxyden 617; Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten 618; Verfahren zur Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer Carbonsäuren 899; Darstellung von 1,8-Chlornaphtylamin und dessen Sulfosäuren 1388; Verfahren zur Darstellung von p-Amidoformylphenylglycin aus Formylphenylglycin 1395; Verfahren zur Darstellung von p-Amidoacetylphenylglycin aus Acetylphenylglycin 1395; Verfahren zur Überführung von Anthranilodiessigsäure in Phenylglycin-o-carbonsäure bzw. Anthranilsäure 1546; Verfahren zur Darstellung von ω-Sulfomethylanthranilsäure 1551; Verfahren zur Darstellung der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 1552; Verfahren zur Darstellung von halogensubstituierten Phenylglycin-o-carbonsäuren 1554; Darstellung von Nitronitraminen bzw. Nitraminen der Anthrachinonreihe 1698; Verfahren zur Abspaltung der an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppe (n) aus Nitraminen der Anthrachinonreihe 1698; Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon oder dessen nicht hydroxylierte Derivate 1702; Darstellung wasserlöslicher Farbstoffe der Anthracenreihe 1704; Darstellung grüner Farbstoffe der

Anthracenreihe 1704; Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 1704, 1705, 1709; Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe 1797; Verfahren zur Erzeugung von Weiß- und Buntreserven auf pflanzlichen Gespinsten oder Geweben für Farbstoffe, besonders Schwefelfarben 1812; Verfahren zur Darstellung von Indol 1887; Verfahren zur Darstellung von Indoxylsäure und Indoxyl 1894; Darstellung von Indigo in trockenen Stücken 1898; Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo 1899; Verfahren zur Herstellung von Indigo-Hydrosulfit-Küpen 1900; Darstellung von Bromderivaten der Homologen des Indigos 1904; Darstellung von orangegelben Farbstoffen der Acridinreihe 2004; Darstellung brauner substantiver Schwefelfarbstoffe 2010; Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes, blauer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe, violettblauer bis violetter substantiver Schwefelfarbstoffe, substantiver Farbstoffe und eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs 2011; Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen 2047; Darstellung eines für die Farblackbereitung geeigneten rothen Monoazofarbstoffs 2048; Darstellung eines beim Nachchromieren blau werdenden Monoazofarbstoffs, eines Monoazofarbstoffs aus Anthranilsäure und p-Kresol, eines o-Oxyazofarbstoffs aus 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure 2048; Darstellung von p-Amidomonoalkylanilinen, von gelbroten, zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoffen aus Anthranilsäurealkylestern 2048; Darstellung von schwarzen, nachchromierbaren Monoazofarbstoffen und o-Oxyazofarbstoffen 2048; Darstellung nachchromierbarer Disazofarbstoffe 2051; Darstellung von Farblacken 2054.

Baekeland, Leo. Über die tonende Wirkung einer Mischung aus Natriumthiosulfat und Alaun 174; zentrifugiertes Bromsilber für Bromsilberemulsionen 176; die Dissoziation des Bleinitrats 756; eine praktische Methode, die Silbermenge in photographischen Papieren zu bestimmen 782.

Bärenfänger. Über Gasreinigung 547.

Baeyer, Adolf u. Victor Villiger. Dibenzalaceton und Triphenylmethan 1493, 1494; über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe 1496; Dibenzalaceton und Triphenylmethan 1667.

Baezner, Carlo. Überführung von o-Nitro- und o,p-Dinitrobenzylchlorid in Acridinderivate 2007.

Bagley, George s. Easterfield 1791.

Baikoff, A. Nachweis des freien Kalkes im Portlandcement 583.

Bailey, J. R. Einwirkung von Senfölen und Isocyanaten auf Hydrazosäuren 1929.

Bailhache, G. Volumetrische Bestimmung von Salpeterstickstoff durch Eisenoxydulsulfat 495.

Bailhache, G. s. Rivière 1467.

Baker, Julian L. Arsenvergiftung 519.

Baker, Julian L. u. W. D. Dick. Die Möglichkeit der Malzverunreinigung durch Arsen, wenn Schwefel während des Darrens verwendet wird 520.

Bakker, G. Die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes und die kritischen Erscheinungen 33; zur Theorie der Kapillarität 33; Bemerkung A. J. Batschinskis: I. Über das Gesetz der graden Mittellinie. II. Über die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Größen. Erwiderung hierzu 35.

Bakunin, Marussia u. Vincenzo Petitti. Toxikologische Untersuchungen des Morphins 1855.

Bakusin, M. Optische Untersuchung des Petroleums und seiner Destillationsprodukte 825.

Balbiano, L. Über die Theorie des Verseifungsprozesses (II. Mitt.) 10..

Balbiano, L. u. L. Angeloni. Über das 1,3-Dimethylcyklohexan, ein Derivat der Camphersäure 1265.

Balbiano, L. u. V. Paolini. Berichtigung 1483.

Baldracco, G. Notiz über die Analyse von Dégras 1028.

Balhorn, H. s. Thiele 1269.

Balla, Fritz s. Esch 529.

Balland. Allgemeine Beobachtungen über Kaffee 1229; Bestimmung der Schwefelsäure im Leder 1827; das Bleichen der Mehle durch Elektrizität 2149; Konservierung der Mehle durch Kälte 2149.

Ballandier, J. B. Über einige Farbreaktionen 1844.

Balló, M. Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch 1048.

Balthazard, V. s. Bouchard 191.

Baly, Edward Charles Cyril u. Cecil Henry Desch. Die ultravioletten

Absorptionsspektra einiger Enolketo-tautomeren 1117.
Bamber, M. K. Bestimmung von Verfälschungen im Citronellöl 1763.
Bamberger, Eug. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil und o-Aminobenzaldehyd 1547.
Bamberger, Eug. u. Alex. Wetter. Diazotierung des Nitrobenzols 2029.
Bamberger, Heinrich. Bestimmung des Methylalkohols in Formaldehyd 856.
Bamberger, Max u. Friedrich Böck. Atmungsapparat zur Selbstrettung aus dem Bereiche irrespirabler Gase 389.
Bamberger, Max u. Anton Landsiedl. Zur Chemie der Sellerie (Apium graveoleus) 2153.
Bamme, G. Ofen zur Darstellung von Torfkoks mit von unten befeuerter geneigter Sohle 543.
Bancroft, Wilder D. Bemerkung zu dem Soretschen Phänomen 48.
Bandrowski, E. u. Al. Prokopeczko. Einwirkung von Benzol auf Azoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2038.
Bang, Ivar. Chemische Untersuchung der lymphatischen Organe. IV. Mitteilung 2092; die Labwirkung des Blutserums 2133; sind die proteolytischen und milchkoagulierenden Fermentwirkungen Eigenschaften eines und desselben Ferments? 2136.
Bardach, Bruno. Das Vortäuschen von Eiweißspuren durch die Ferrocyankaliumprobe störende Substanzen, namentlich bei der Klärung trüber Körperflüssigkeiten 1218.
Barelt, K. u. H. Schönewald. Wieweit beeinflußt die Alkalinität des Glases die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen 476, 815.
Barendrecht, H. P. Enzymwirkung 335.
Barge, Rudolf u. Léon Givaudan. Verfahren zur Reinigung und Trennung von o- und p-Toluolsulfamid 1351.
Barger, G. Mikroskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung 55; Saponarin, ein Glucosid, welches durch Jod blau gefärbt wird 1884.
Barger, George u. W. Vernon Shaw. Die chemische und physiologische Untersuchung von Digitalistinkturen 1829.
Barillé, A. Gründe für die Veränderung der Gewebe bei der Desinfektion in der Dampfkammer und durch schweflige Säure 1815; Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die Metallphosphate. Verbindung (Carbonophosphate) oder Lösung. Verschiedene Anwendungen 504.
Barker, Lewellys F. s. Abderhalden 1211.
Barker, Perry s. Lincoln 426.
Barnes, H. T. u. S. B. Lucas. Über die Westonzelle 236.
Barlow, William Edward. Über die Schwefelverluste beim Verkohlen und Veraschen pflanzlicher Substanzen und über die genaue Schwefelbestimmung in organischen Körpern 817.
Baron, Harold, Frederick George Percy Remfry und Jocelyn Field Thorpe. Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen. I. Teil. Kondensation von Cyanessigsäureäthylester mit seinem Natriumderivat 1977.
Baroni, E. Schnelle Analyse der Pottasche (käufliches Kaliumcarbonat) 630.
Barral, Et. Zwei neue Reaktionen des Acetanilids 1421; Chlorierung von Phenylcarbonat in Gegenwart von Antimonchlorid 1436; Chlorierung von Phenylcarbonat in Gegenwart von Jod 1436; neue Farbenreaktionen des Phenacetins 1455; einige Farbenreaktionen des Pilocarpins 1862.
Barratt, J. O. Wakelin. Letale Konzentration von Säuren und Basen gegen „Paramoecium aurelia" 55.
Barratt, J. O. W. s. Nernst 2158.
Barthe, L. Beobachtungen über die Kryoskopie der Frauenmilch 1048.
Barthel, G. Neuer Spiritusbrenner 390.
Bartow, Edward u. Elmer V. McCollum. Synthesen von Chinolinderivaten 1993.
Barus, C. Über Kernzahlen, erhalten durch Schütteln verschiedener Flüssigkeiten und andere hierzu gehörige Forschungsergebnisse 42.
Basch, E. Zur Härtebestimmung in Wässern 427.
Baskerville, Charles. Thorium, Carolinium, Berzelium 590.
Baskerville, Charles s. Kunz 189.
Baskerville, Charles u. George F. Catlett. Zur Chemie der seltenen Erden. Lanthanate 612.
Baskerville, Charles u. T. B. Faust. Beizen mit seltenen Erden 1809.
Baskerville, Charles u. Hazel Holland. Zur Chemie der seltenen Erden. Versuche zur Darstellung von Alaunen des Praseodyms und Neodyms. Einige neue Doppelsulfate 613.

Baskerville, Charles u. George F. Kunz. Der Kunzit und seine Eigentümlichkeiten 190; Wirkung von Radium-Baryumgemischen auf Oxyde seltener Erden und die Darstellung von kontinuierlich leuchtenden Mischungen der letzteren mit gepulverten Mineralien 190.
Baskerville, Charles u. Eugene S. Moss. Beiträge zur Chemie der seltenen Erden: Über Lanthanalaune: Einige neue Doppelsulfate 611.
Baskerville, Charles u. Reston Stevenson. Zur Chemie der seltenen Erden. Untersuchung des Neodyms: Darstellung von reinem Material. Versuche zur Zerlegung in seine Bestandteile 612.
Baskerville, Charles u. J. W. Turrentine. Zur Chemie der seltenen Erden. Untersuchung des Praseodyms: Darstellung von reinem Material; Praseodymcitrat 613.
Baskerville, Charles u. Fritz Zerban. Inaktives Thorium 590.
Basler Chemische Fabrik. Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd 622; Verfahren zur Darstellung von Monoamido- und Monooxyanthrachinon und von Halogenderivaten derselben 1702.
Basset, H. P. s. Jones 217.
Bastianini, A. s. Francesconi 899.
Batschinski, A. Antwort an Herrn G. Bakker 35.
Batschinski, A. J. Polymerisation der orthomeren Flüssigkeiten, insbesondere der Essigsäure 910.
Batt, Ludwig s. Fittig 996.
Batteli, A. u. F. Maccarrone. Über die elektrische Ladung der radioaktiven Emanationen 192.
Battelli, F. Oxydation von Ameisensäure durch tierische Gewebeextrakte bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd 334.
Battelli, F. u. L. Stern. Katalasegehalt der verschiedenen Gewebe 2131.
Bau, A. Entstehung der im Fuselöl vorhandenen höheren Fettsäuren und Alkohole 860.
Bau, Arminius. Über kristallisierte Melibiose 1139; das Enzym Melibiase, sowie vergleichende Studien über Maltase, Invertase und Zymase 2112.
Baubigny, H. u. G. Chavanne. Neue Methode zur Halogenbestimmung in organischen Körpern: Chlor und Brom 815.
Baud, E. Über einige Verbindungen von Aluminiumchlorid und Aluminiumfluorid 667; über die dimethylpyroarsinige Säure 1246.
Baud, E. s. Astruc 1246.
Baudran, G. Einwirkung von Calciumpermanganat auf die Alkaloide, insbesondere auf das Strychnin 1867.
Bauer, A. Pyridinbasen im Braunkohlenteer 1313.
Bauer, Ed. s. Müller 123, 295.
Bauer, F. W. Zur Kenntnis der Indopheninreaktion 1878.
Bauer, Hugo. Chemie der Kohlenstoffverbindungen 801; zur Kenntnis der Kohlenstoffdoppelbindung: Addition von Brom 803; zur Darstellung von Dialkylphtaliden 1570.
Bauer, H. s. Giessler 1074; s. Hell 1293, 1468, 1890.
Bauer, W. s. Pechmann 1608.
Bauer u. Co. Verfahren zur Darstellung von Kaseïn- und anderen Eiweißpräparaten 2087.
Baugé, G. Über ein kristallinisches Chromotartrat 723.
Baum, Erich. Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen mit Chloroform 395, 811; Berichtigung 1205; Brenzschleimsäurechlorid als Acylierungsmittel. Synthese der Pyromycursäure 1870.
Baumann, F. Verfahren zur Darstellung einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung aus Kuhmilch 1031.
Baumert, G. und P. Holdefleiss. Nachweis und Bestimmung des Mangans im Trinkwasser 431.
Baur, Emil. Neue Versuche über die Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen 413; Systeme von Kieselsäure und Flußsäure 568.
Baxter, Gregory Paul. Revision des Atomgewichts des Jods 445; die spezifischen Gewichte von Lithiumchlorid, -bromid und -jodid 622; Revision des Atomgewichtes von Eisen. 2. Mitt. Analyse des Ferrobromids 679.
Baxter, Gregory Paul u. Murray Arnold Hines. Die spezifischen Gewichte von Cadmiumchlorid und Cadmiumbromid 744.
Baxter, Gregory Paul und Arthur Becket Lamb. Das spezifische Gewicht des Zinkchlorids 741.
Beans, Hal Trueman s. Bogert 1554.
Beard, Stanley H. s. Sudborough 1250.
Beau. Bestimmung der Citronensäure in Milch 1041.
Bechhold, H. Die Ausflockung von Suspensionen bzw. Kolloiden und die Bakterienagglutination 112.

Beck, Heinrich s. Freund 1505, 1842, 1862, 2009; s. Muthmann 602, 613.
Beck, Karl. Bestimmung der relativen inneren Reibung von Flüssigkeiten 41.
Becker, K. s. Elbs 453.
Becker, W. u. Julius Meyer. Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile 1519.
Beckmann, Ernst. Eine dritte Modifikation bei Aldoximen 1615; Verhalten von N-Alkylaldoximen gegen Benzolsulfonchlorid, Phtalylchlorid und Pikrylchlorid 1615.
Beckstroem, R. Einige Derivate des Asarons 1480.
Becquerel, Henri. Über die von der Strahlung radioaktiver Körper hervorgerufene sekundäre Strahlung 191; über das freiwillige Leuchten einiger Uransalze 194.
Bedford, Fred. s. Erdmann 408, 409.
Beekmann, J. W. s. Holleman 1322.
Beeson, J. L. Einfacher und billiger Apparat zur Elektrolyse des Wassers 405.
Béhal, A. Über ein Isomeres des Borneols, Campholenol und einige Campholenderivate 1716; über einige Campholenderivate 1717.
Béhal, A. u. Marcel Sommerlet. Methode zur Darstellung der Aldehyde 1082.
Béhal u. Tiffeneau. Über einige Phenoläther mit der Pseudoallylkette, $R, C(CH_3):CH_2$ 1447.
Behn, U. u. F. Kiebitz. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen nach Drude 223.
Behrend, Robert. Bemerkung zu der Abhandlung von Gunnar Heikel 1136; Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung 1230.
Behrend, Robert u. Paul Roth. Über die Birotation der Glucose 1131.
Behrendt, Emil C. und Waldemar Krühn. Kompendium der qualitativen Analyse 355.
Behrens, E. A. u. Joh. Verfahren zur Darstellung konzentrierter Essigsäure aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd 910.
Behrens, H. Wirkung einiger organischer Säuren auf die Metalle der Yttrium- und Ceriumgruppe 900; Reaktionen für den mikrochemischen Nachweis organischer Basen 1377; über das Verhalten zu Teerfarbstoffen 1805.
Beijerinck, M. W. Durch Mikroben hervorgerufene Reduktionsvorgänge 2140.
Beilby, G. T. Der harte und der weiche Zustand bei Metallen 79; Beziehung zwischen kristallinischem und amorphem Zustande 79; die augenblickliche Lage der Cyanid-Industrie 556; die Wirkung gewisser Gase auf Glas in der Nähe erhitzter Metalle 572.
Béis, Constantin. Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Phtalimid und Phenylphtalimid 1592.
Beisswenger, Alfred s. Kauffmann 161, 1259, 1593.
Békétoff, N. u. Wl. Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzgemischen 298.
Bell, J. M. Eisensalz in Voltameterlösungen 232.
Bellars, Albert Ernest s. Morrell 921, 1122.
Bellocq, A. Über Albumin 2086.
Bellocq, H. Nachweis und Bestimmung von Eiweiß im Harn 1217.
Bellucci, Italo. Die Sulfocyanverbindungen des Palladiums 795.
Bellucci, J. u. N. Parravano. Über die Konstitution der Stannate 597; zur Kenntnis der Zinnverbindungen 597.
Benedicks, Carl. Die Atomvolumina der seltenen Erden und ihre Bedeutung für das periodische System 606.
Benedict, Stanley R. Einige Methoden zum Nachweis von Kobalt und Nickel 701; Methoden für den Nachweis von Acetaten, Cyaniden und Lithium 620.
Benedict, Stanley und J. F. Snell. Anwendung des Kaliumjodats zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Jodiden, Bromiden und Chloriden 448.
Bening, A. s. Wagner 867.
Benker, F. s. Hartmann 458.
Bennett, C. T. s. Umney 1769.
Benrath, A. s. Curtius 1542; s. Stollé 2059.
Benz, G. Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in Nahrungsmitteln 1148.
Berblinger, H. s. Scholl 1698.
Berend, Ludwig u. Fritz Heymann. Spaltungsprodukte des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters 1594.
Berg, A. Einfluß von Jodwasserstoffsäure auf die Oxydation der schwefligen Säure 456; über eine Reaktion der Zucker mit Aldehydfunktion 1122.

Berg, Ragnar. Bestimmung des freien Alkalis in Seifen; die Spaltung der Seifen 1077, 1078.
Bergdolt, A. s. Rupp 641.
Bergell, Peter s. Abderhalden 2086, 2162; s. Fischer 2083.
Bergell, P. u. R. Pschorr. Erwiderung an Herrn Vahlen 1850.
Berger, E. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gemenges von Natriumnitrit und Chlorammonium 827; über ein basisches Ferriphosphit 697.
Berger, H. W. s. Hulett 796.
Bergh, Gustav Fr. Alkaloide der perennierenden Lupine 1851.
Bergmann, E. und A. Junk. Zur Prüfung der Stabilität von Nitrocellulose 1167.
Bergmann, Gustav v. Notiz über den Befund von Verbindungen im Blute, die mit Naphtalinsulfochlorid reagieren 2103.
Bergs, E. s. Auwers 1370.
Bergsten, Carl. Bestimmung der Anzahl der wilden Hefen in der Stellhefe mittels Vortrocknung durch Chlorcalcium 2117.
Bergteil, Cyril. Die Gärung der Indigopflanze 1897.
Berguer, L. Untersuchung des Handelspetroleums. Über die sogenannte Natronprobe 827.
Berkeley. Experimentelle Studien an gesättigten Lösungen 71.
Berkeley u. Hartley. Direkte Messung von hohen osmotischen Drucken 46.
Berl, Ernst. Zur Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze 900.
Berl, E. s. Lunge 485.
Berlin, L. Über das menschliche Fett 1013.
Berlinerblau, J. Refraktometrische Bestimmungen von Paraffin 829.
Bernardini, L. s. Ulpiani 970.
Berndt, G. Bemerkungen zu der Abhandlung von J. M. Eder u. E. Valenta. Das ultraviolette Funken- und Bandenspektrum des Schwefels 130.
Bernegau, Ludwig. Verfahren zur Darstellung halt- und kochbarer Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb 1031.
Bernheim, R. s. Autenrieth 896, 1454.
Bernini, Arciero. Der Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Kaliums 207.
Bernouilli, A. L. Optische Reflexionskonstanten und elektromotorischer Zustand beim Chrom 248.
Bernstein, J. Berechnung des Durchmessers der Moleküle aus kapillarelektrischen Versuchen 14; elektrische Eigenschaften der Zellen und ihre Bedeutung 226.
Berntrop, J. C. Beitrag zum Nachweis kleiner Arsenmengen 519.
Berry, Wilton G. Identifizierung von Guttapercha und anderen Gummisorten mit Hilfe ihrer Harze 1778.
Berté, E. Bestimmung der Verseifungszahl und des Trockenrückstandes (auf dem Wasserbade) von Citronenöl 1763; neue Verfälschungen von Citronenöl 1763.
Bertels, K. Nitroso-m-phenylendiamin 1422.
Bertheim, A. s. Meyer 1248.
Berthelot. Chemische Wirkungen des Lichtes. Einwirkung der Salzsäure auf Platin und Gold 163; Emanationen und Strahlungen 181; Bemerkung über die Verwendung von Wechselstrom in der Chemie und die Theorie der von ihm erzeugten Reaktionen 265; über die Umwandlungswärme des schwarzen kristallisierten Antimonsulfids in orangerotes gefälltes Sulfid 528; Beschaffenheit des verflüchtigten Kohlenstoffs 538; Untersuchungen über das Cyan: Löslichkeit und Polymerisation 555; Untersuchungen über das Cyan und seine Reaktion mit Cyankalium 555; thermochemische Studien über die Auflösung und Polymerisation des Cyans 556; Versuche über langsame Oxydation von Cyan und Cyaniden durch freien Sauerstoff 556; Beobachtungen über die Wirkung der Dämpfe von Kohlenwasserstoffen auf Mikroben und Insekten und über die antiseptische Rolle der oxydablen Oxydationsmittel 2112; über das absolute Trocknen der Pflanzen und Pflanzenstoffe: Periode des künstlichen Trocknens. Umkehrbarkeit durch den atmosphärischen Wasserdampf 2143; Änderungen der Dimensionen und des Volumens, welche die Organe und Gewebe der Pflanzen beim Trocknen erleiden 2144; über den Gasaustausch zwischen der Atmosphäre und von den Wurzeln getrennten Pflanzen im Dunkeln 2144; über das Trocknen der Pflanzen: Periode der Vitalität. Befeuchtung mit flüssigem Wasser. Unvollständige Umkehrbarkeit 2144; über die Notwendigkeit, bei anthropologischen und paläontologischen Studien die Änderungen in den Dimensionen und im

Volumen der Organe und Teile der Lebewesen zu untersuchen 2158.
Berthelot, Daniel. Wahrscheinlichster Wert der für den Zustand vollkommener Gase charakteristischen Konstante R 22; über den Schmelzpunkt des Goldes 787.
Berthelot, M. Die Grenzen der Nachweisbarkeit von Gerüchen und Emanationen 8; Bemerkungen über einige thermochemische Regeln betreffs der Möglichkeit und der Voraussicht von Reaktionen 114; über das Trocknen der Pflanzen und Pflanzengewebe: Periode der nicht umkehrbaren Heubildung. Endliches Gleichgewicht bei mittleren atmosphärischen Bedingungen 2143; über die Abgabe des Wasserdampfes durch die Pflanzen und über deren spontane Austrocknung 2143.
Berti, Pio. Bromkalium als Indicator bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers mit Fehlingscher Lösung 1134.
Bertiaux, L. s. Hollard 363, 530, 594, 740, 748, 792, 798.
Bertolo, P. Die Spaltungsprodukte eines Artemisinderivates (p-Dimethylnaphtol und Propionsäure) 1836.
Bertram, W. Kochkolben mit kurzem, weitem, konischem Hals und aufgeschliffenem Kühlrohr 400.
Bertram, W. s. Anschütz 935, 936, 1009.
Bertrand, Gabriel. Über die Synthese und chemische Natur des Sorbierits 869; über einen neuen Zucker der Vogelbeeren 869; über die Beziehungen des Nierenchromogens zu dem Tyrosin 1571; Einwirkung der Laccase auf das Guajacol 2129; biochemische Studien über das Sorbosebakterium (bacterie de sorbose) 2130; chemische Zusammensetzung und Formel des Adrenalins 2162; physikalische Eigenschaften des Adrenalins 2162.
Bertrand, P. s. Fosse 1973.
Beschke, Erich s. Wallach 1345, 1750.
Besson, A. Über den Mechanismus der Desinkrustation beim Eindampfen in Gegenwart von Aluminiumlegierungen 1143; über die Desinkrustation mit Hilfe von Aluminiumoxyd und Aluminiumverbindungen 1143; über einige vergleichende Diffusionsversuche 1143.
Bestelmeyer, A. Über siedenden Sauerstoff 410.
Bestelmeyer, A. u. S. Valentiner. Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft 25.
Besthorn, E. u. J. Ibele. Über eine neue Klasse von Farbstoffen aus Chinolin-α-carbonsäuren 2000.
Bethges, W. s. Jannasch 728, 794.
Betti, Mario. Über den Bisdiazoacetessigester 1240; Diazotierung des Hydrazins. II. Mitteilung 1241; Kondensation von β-Naphtol mit Formaldehyd und Ammoniak 1391.
Betti, M. u. M. C. Mundici. Über den β-Oxynaphtaldehyd 1680.
Beulaygue, L. Das Natriummonosulfid als Indicator bei der Bestimmung der Glucose durch Fehlingsche Flüssigkeit 1134; Methode zur Bestimmung der pflanzlichen Eiweißkörper 2090.
Beutin, Alfred s. Tröger 1764.
Beuttner, E. Über Extrakte und Tinkturen und deren Wertbestimmung 1839; die Panchaudsche Methode der Alkaloidbestimmung von Drogen 1839.
Bevan, E. J. s. Cross 1161.
Bevan, P. V. Temperatureffekt bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einfluß des Lichtes 438.
Beveridge, P. J. Die flüssige Phase 31.
Beyer, Kurt. Liquor Aluminii acetici 671.
Beythien, A. Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel, insbesondere der jetzige Stand der Beurteilung geschwefelten Dörrobstes 1096; Analysen von Fruchtsäften und Beerenfrüchten 2154.
Beythien, A., H. Hempel u. L. Kraft. Zur Kenntnis des Vorkommens von Crenothrix polyspora in Brunnenwässern 433.
Biach, Otto. Regelmäßigkeiten in homologen Reihen 44.
Bianchini, Leone Levi. Der Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für die technische Extraktion von Fettsubstanzen 1027.
Bichat, E. Einige neue Beobachtungen mit dem phosphorescierenden Schirm 154.
Bierry H. u. Gmo-Salazar. Untersuchungen über die tierische Lactase 2124.
Billeter, O. Ein Fall von Autoxydation 314.
Billeter, O. u. H. Rivier. Über persubstituierte Dithiobiurete 1413.
Billetter, Otto C. Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride 1350.

Billitzer, Jean. Begriff der chemischen Valenz 18; zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. I. Versuche mit Tropfelektroden 227; zu den kapillarelektrischen Bewegungen und über einen Strom im offenen Element 228; II. Die doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens 228; Versuche mit Tropfelektroden 229.

Billy, M. s. Auger 711, 1242.

Biltz, Arthur s. Thoms 1469, 1793; s. Traube 252.

Biltz, Heinrich. Über die oxydierende Chlorierung des o-Oxybenzaldehyds und des p-Oxybenzaldehyds 1629; über den m-Chlor-p-oxybenzaldehyd 1630.

Biltz, Heinrich und Wilhelm Giese. Über Tetrachlorphenol und Pentachlorphenol 1434.

Biltz, Heinrich u. Ernst Küppers. Über den thermischen Zerfall der beiden Dichloräthane 844; Darstellung des Dijodacetylens 846.

Biltz, Heinrich u. Otto Mumm. Einwirkung von Acetylen auf Mercurichloridlösung. Trichlormercuriacetaldehyd 839.

Biltz, Heinrich u. Karl Stepf. Über die Chlorierung des Salicylaldehyds 1629.

Biltz, Wilhelm. Hydrate in wässerigen Lösungen 66; über die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod 98; ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge 98; über die Einwirkung arseniger Säure auf „frisch" gefälltes Eisenhydroxyd 98; Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. I. Mitteilung. Über das Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser 99; über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe 110; Notiz über die Schutzwirkung von Salz auf Lösungen von Eiweißkörpern 111; zur Kenntnis der seltenen Erden 607; Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. I. Mitteilung: Über das Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser 1804; Notiz über die Schutzwirkung von Salz auf Lösungen von Eiweißkörpern 2075; ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge 2079.

Biltz, Wilhelm u. John Aldous Clinch. Über Acetylacetonate 348.

Biltz, Wilhelm u. Willy Gahl. Ultramikroskopische Beobachtungen. I. Mitteilung. Abscheidung des Schwefels aus der Thioschwefelsäure und des Selens aus der selenigen Säure 142, 454.

Biltz, Wilhelm u. Z. Gatin-Gruzewska. Ultramikroskopische Beobachtungen an reinen Glycogenlösungen 109.

Biltz, Wilhelm u. Otto Kröhnke. Über organische Kolloide aus städtischen Abwässern und deren Zustandsaffinität 110.

Binet du Jassoneix. Über Reduktion von Manganoxyden durch amorphes Bor und Darstellung eines neuen Bormangans 712.

Binz, A. Die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Natriumhydrosulfit 889; zur Kenntnis des Ätzens der Baumwollfärbungen mit Hydrosulfiten 1901.

Binz, A. s. Pauly 1810.

Binz, A. u. G. Schroeter. Berichtigung zu den Bemerkungen v. Georgievics über die Färbetheorie 1804.

Binz, A. u. A. Walter. Zur Kenntnis der Indigoreduktion 1900.

Birckenbach. Beitrag zu dem Artikel „Chlorkalk als Brandursache" 647.

Bird, R. M. Bestimmung von Wasser in Substanzen, die nachträglich mit flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert werden sollen 1051.

Biron, E. W. Untersuchung der Chlorostannate der Typen $Me^I_2SnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$. Zur Frage des Metazinnsäurechlorids 598.

Biron, F. Untersuchungen über Chlorstannate der Formen $Me^I_2SnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$ 598.

Bisbee, Harold s. Richards 761.

Bischoff, C. Anforderungen an den Handel mit garantiert reinen Reagenzien vom Standpunkt der forensischen Chemie 357.

Bischoff, C. A. Materialien der Stereochemie 807; Studien über Verkettungen. LX. Umsetzungen des α-Brompropionsäurebenzylanilids und des Di-α-monobrompropionyläthylendiphenyldiamins 1402; LXI. Umsetzungen der Di-α-brompropionyläthylenditolyldiamine 1403; LXII. Umsetzungen der Di-α-brompropionyläthylendinaphtyldiamine 1404; LXIII. Umsetzungen der Di-α-monobrombutyryläthylendiaryldiamine 1404; LXIV. Umsetzungen der Di-α-monobromisobutyryläthylendiaryldiamine 1405; LXV. Umsetzungen der Di-α-monobromisovaleryläthylendiaryldiamine 1406.

Bistrzycki, A. u. J. Gyr. Über den triboluminneszierenden Stammkohlen-

wasserstoff des Rosanilins 1301; das Stammcarbinol des Rosanilins und seine Isomeren 1491; über die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäure (Darstellung von Diphenyl-p-tolylcarbinol) 1492.

Blach, O. s. van't Hoff 280.

Black, O. F. s. Hill 1176, 1871.

Blair, Andrew A. Die Bismutatmethode zur Bestimmung von Mangan 708.

Blaise, E. E. Methode zur Darstellung der Aldehyde und zum methodischen Abbau der Säuren 1083; über die Alkoylallylketone 1104; über die Allyl- u. Propenylalkoylketone 1105; über den vierwertigen Sauerstoff 1249.

Blaise, E. E. u. A. Courtot. Über die Vinyldimethylessigsäure 924.

Blaise, E. E. und H. Gault. Untersuchungen in der Pyronreihe 1953.

Blaise, E. E. u. L. Marcilly. Über die Brompivalinsäure und ihre Derivate 917; über αα-Dialkylhydracrylsäuren 938; Einwirkung der Entwässerungsmittel auf Oxypivalinsäure 940; über die αα-Methyläthylhydracrylsäure 941; über die β-Aldehydoester 944.

Blake, J. C. Notiz über die Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosol 781; Verhalten der roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyte 788.

Blake, J. C. s. Whitney 103.

Blanc, G. Über die Reduktion der Anhydride zweibasischer Säuren 976; neue Synthese der αα-Dimethyladipinsäure 984; über die Synthese der αα-Dimethylglutarsäure und αα-Dimethyladipinsäure 984; Synthese der ββ-Dimethyladipinsäure 985.

Blanc, G. s. Bouveault 849, 850, 933, 976.

Blanc, G. und M. Desfontaines. Über einige Derivate der racemischen α-Campholytsäure und der racemischen α-Campholensäure 931.

Blanc, P. s. Bouveault 919.

Blanchard, Arthur. Viskosität von Lösungen in Beziehung zur Konstitution der gelösten Substanz 75.

Blanck, E. Destillierapparat zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 476.

Blank, O. Über Formaldehyd 1088.

Blanksma, J. Über die Substitution im Benzolkern 1258.

Blanksma, J. J. Substitution der Halogene bei einigen Nitrohalogenkörpern 1343; Nitrierung des Oxymethyläthylchlor- und -bromnitrobenzols-1, 3, 6 1441; Nitrierung des symmetrischen Dinitroanisols 1441.

Blass, E. Abdestillation der Steinkohle durch hoch erhitztes Gas 547.

Blattner, N. G. u. J. Brasseur. Einfache Methode zur Bestimmung von Arsen in Schwefelsäure und Salzsäure 517.

Blau, Albert s. Cohn 1619.

Bloch, A. Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige einwertige Alkohole 854.

Bloch, Eugène. Über die kürzlich gewonnenen Gase 154; über die Messung der Beweglichkeiten in Gasen mit einer Nullmethode 204.

Bloch, Eugène s. Langevin 205.

Bloch, Siegfried s. Wieland 1676, 1677.

Blount, Bertram. Analyse von Portlandcement 581.

Bloxam, William Popplewell. Unsere gegenwärtige Kenntnis der Chemie des Indigos 1899.

Bock, Karl s. Fittig 998.

Boddaert, R. J. s. Fischer 365.

Bode, G. Eine einfache Methode der Kohlensäurebestimmung im Flaschenbier 883.

Bode, K. s. Scholtz 1838.

Bodenstein, Max. Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie 306; heterogene katalytische Reaktionen. II. Autokatalyse in heterogenen Systemen 327; Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Stock und Guttmann über die katalytische Zersetzung des Antimonwasserstoffs 327.

Bodenstein, Max u. Arthur Geiger. Die Dissoziation von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff 326.

Bodländer, G. Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension 14.

Bodländer, G. und W. Eberlein. Über einige komplexe Silbersalze 783.

Bodroux, F. Neue Darstellungsmethode der Anilide 1399; zur Synthese aromatischer Aldehyde 1611; Organomagnesiumderivate der monobromsubstituierten Phenoläther. Einwirkung von Kohlensäure auf dieselben 2070; Organomagnesiumderivate der im Kern substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Einwirkung von Kohlensäure auf dieselben 2070; Oxydation der gemischten Organomagnesiumverbindungen. Synthese von Phenolen 2070.

Böck, Friedrich s. Bamberger 389.

Böcker, E. s. Borsche 1438, 1439.

Böcker, E. s. Wallach 1743.

Boedke, P. Theorie der Sättigungserscheinungen binärer Gemische 48.

Bödtker, E. Über die Butylbenzole 1275.

Boedtker, Eyvind. Über die Bildung der Chloraniline 1377.

Boegh, V. u. S. Thorsen. Unterscheidung verschiedener Transorten mittels der Löslichkeit ihrer Seifen 1029.

Boehm, Karl s. Windisch 2154.

Boehringer, C. F. u. Söhne. Verfahren zur Darstellung von 8-Mono-, Di- und Trichlormethylxanthinen 1227; Verfahren zur Darstellung von Xanthinderivaten 1228; Verfahren zur Darstellung von 8-Xanthincarbonsäure 1228; Verfahren zur Darstellung von 3′, 8- und von 7′, 8-Dichlorcoffeïn 1230; elektrolytische Darstellung von Azofarbstoffen 2040.

Boekhout, F. W. J. Eine neue Quecksilberluftpumpe 385.

Boeris, G. Kristallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen 1264.

Boeseken, J. Ein Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion. IV. Mitteilung 1328.

Böttcher, O. Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen 510.

Boetticher, H. Über eine Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, speziell bei Gegenwart von Nickel und Kobalt 360.

Bogdan, P. Einfluß von Nickelelektrolyten auf die Dampftension der Essigsäure in einem Lösungsmittel 51.

Bogdan, St. s. Guye 470; s. Jaquerod 470.

Bogert, Marston Taylor u. Hal Trueman Beans. m-Aminobenzonitril und einige Derivate desselben 1554.

Bógh, V. Parkers und Paynes neue Gerbstoffbestimmungsmethode 1827.

Bogozawlensky, A. D. s. Borodowsky 286.

Bohr, Christian. Theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins 805; die Sauerstoffaufnahme des genuinen Blutfarbstoffs und des aus dem Blute hergestellten Hämoglobins 806; Sauerstoffaufnahme des genuinen Blutfarbstoffes und des aus dem Blute dargestellten Hämoglobins 2096; theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse der Kohlensäurebindung des Hämoglobins 2096, 2097.

Bohrisch, Paul. Nachweis einer künstlichen Färbung des Senfs 2155.

Boidin, A. Beitrag zum Studium der Einwirkung der Temperatur auf die Alkaliphosphate 505; Autoklav zur Bestimmung der Stärke 1154.

Boidin, A. u. H. Woussen. Sind die Getreidekörner sauer oder alkalisch? 2148.

Bokorny, Th. Nochmals über den Einfluß einiger Substanzen auf die Milchgerinnung 1047; einiges über die Wirkung der Vanadinsäure auf Mikroorganismen. Geringe antiseptische Kraft derselben 2112; Prüfung einiger weiterer Antiseptica 2112; über die Fruchtätherbildung bei der alkoholischen Gärung 2121; physiologische Vertretbarkeit gewisser Elemente. Versuche mit Blütenpflanzen 2144.

Boldireff, W. Das fettspaltende Ferment des Darmsaftes 2127.

Bolis, Aldo. Über den Geruch organischer Verbindungen 809.

Boltwood, Bertram B. Radium in Uranverbindungen 197; die Radioaktivität natürlicher Wässer 199.

Bondy, R. s. Auwers 1458, 1624.

Bone, William Arthur u. Julien Drugman. Einwirkung von Ozon auf Äthan 821.

Bone, William Arthur u. William Ernest Stockings. Langsame Verbrennung des Äthans 820.

Bone, William Arthur, John Joseph Sudborough u. Charles Henry Graham Sprankling. Die sauren Ester der methylsubstituierten Bernsteinsäuren 983.

Bone, William Arthur u. Richard Vernon Wheeler. Verbrennung des Äthylens 833.

Bonfanti, A. s. Ascoli 2126.

Bonner, Walter D. s. Alway 1523.

Bonnet, Fr. s. Richards 302.

Bonsdorf, W. Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Cadmiums, Zinks und Silbers 349.

Book, G. s. Miethe 1997.

Borchardt, L. Über das zuckerbildende Ferment der Leber 2123.

Bordas, V. Arsennachweis in einigen Nährstoffen 519.

Bordier, H. Änderung des Brechungsindex eines Elektrolyten während der Elektrolyse 140.

Borgo, A. s. Mazzara 1881.

Borissow, M. s. **Saposchnikow** 1167.
Borodowsky, W. u. A. D. **Bogojawlensky**. Gleichgewichtskurven im System: p-Dibrombenzol und p-Bromtoluol 286.
Borsche, W. Konstitution der Cumarinsäure 1572; Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen. I. Abhandlung. Über die Konstitution der sogenannten Chinonmonosemicarbazone 2042; Berichtigung 2044.
Borsche, W. u. E. **Böcker**. Konstitution der aromatischen Purpursäuren. V. Die Purpurreaktion bei den 2,4-Dinitrophenolen 1438; Konstitution der aromatischen Purpursäuren. VI. Die Purpurreaktion bei den 2,6-Dinitrophenolen 1439.
Borsche, W. u. C. **Merkwitz**. Eine neue Reaktion der Semicarbazone 2067.
Borsche, W. u. M. **Spannagel**. $\alpha\beta$-Diacylpropionsäureester und primäre Hydrazine 2016.
Borsche, W. u. F. **Streitberger**. Über α-Phenyl-o-oxyzimtsäurenitril und α-Phenylcumarin 1584; über den Einfluß ungesättigter Seitenketten auf das Kuppelungsvermögen von Phenolen und die Färbung der resultierenden Oxyazoverbindungen 2040.
Borstelmann, Percy s. **Fittig** 904.
Bosch, E. s. **Schultz** 1385.
Bose, Emil. Diffusion von Elektrolyten 72; über die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen 151; kinetische Theorie und Radioaktivität. I. und II. 181; Bemerkung zur Abhandlung der Herren **Luther** und **Brislee**: Zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure 243.
Bosujaković, S. Neue Gasentwickelungsapparate 387; neues Pyknometer 396.
Bots, H. s. **Gnehm** 1383.
Bouchard, Ch., P. **Curie** u. V. **Balthazard**. Physiologische Wirkung der Radiumemanation 191.
Bouchetal de la Roche. Einwirkung sekundärer Basen auf die Phenolcarbonate 1433; über Piperidinharnstoffe 1990.
Boudouard, O. Über die allotropischen Umwandlungen der Nickelstahle 685; die Legierungen von Zink und Magnesium 737.
Boudouin, A. Elektrische Osmose in Methylalkohol 225.
Bougault, J. Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf die Säuren mit Äthylenbindung 918.
Boulouch, R. Bereitung von Phosphorsulfiden in der Kälte 511.
Bourion F. s. **Matignon** 347.
Bourquelot, Em. Zusammensetzung zweier Rohzucker vom indischen Markte 1139; die Unverträglichkeit des arabischen Gummis wegen seiner oxydierenden Eigenschaften 1158.
Bourquelot, Em. u. H. **Hérissey**. Neue Untersuchungen über das Aucubin 1829; über die Trehalose, ihr allgemeines Vorkommen in den Pilzen 2124.
Bourquelot, Em. u. L. **Marchadier**. Untersuchung der durch ein indirekt oxydierendes Ferment (Anaërooxydase) auf Vanillin und Morphin ausgeübten Reaktion 2130.
Bousfield, E. G. P. Versuche mit einer neuen Primärzelle 237.
Bousfield, William Robert. Die Reinigung von Wasser durch kontinuierliche fraktionierte Destillation 417.
Bouveault, L. Reinigung und Charakterisierung der Alkohole 853; Bildungsarten und Darstellungsmethoden der gesättigten Aldehyde der Fettreihe 1081; neue allgemeine synthetische Methode zur Darstellung der Aldehyde 1081; Anwendung der **Grignard**schen Reaktion auf die Halogenäther der tertiären Alkohole 1251.
Bouveault, L. u. G. **Blanc**. Darstellung primärer Alkohole mittels der entsprechenden Säuren 849; Umwandlung gesättigter einbasischer Säuren in die entsprechenden primären Alkohole 849; Darstellung gesättigter primärer Alkohole mittels der entsprechenden Säuren 850; Darstellung primärer Alkohole mit Hilfe der entsprechenden Amide 850; Hydrierung der Ester ungesättigter Säuren 919; Hydrierung der Ester von Säuren, welche außerdem die Funktion von Oxyalkylen oder Acetalen haben 933; Hydrierung der Oxysäure- und Ketonsäureester 933; Hydrierung der Ester der zweibasischen Säuren 976.
Bouveault, L. u. **Gourmand**. Totalsynthese des Rhodinols, des charakteristischen Alkohols des Rosenöles 862.
Bouveault, L. u. René **Locquin**. Einwirkung der salpetrigen Säure auf die α-substituierten β-Ketonsäure-

ester 946; Einwirkung von Derivaten der salpetrigen Säure auf α-substituierte β-Ketonsäureester. Bereitung der α-Oximidosäuren und -ester. II. 947; Theorie der Umwandlung der α-substituierten β-Ketonsäureester in α-Oximidoester. III. 948; Darstellung der α-Ketonsäuren und -ester mit Hilfe der α-Oximidoester 950; Darstellung der α-substituierten β-Ketonsäuren und der Monoketone der Fettreihe 952; allgemeine Methode der Darstellung substituierter Acylessigester 958; Darstellung der Monoxime von α-Diketonen, R.CO.C(NOH)—R′ 1115; allgemeine Methode zur Darstellung der α-Diketone 1116; neue Synthese des racemischen Leucins 1187.

Bouveault, L. u. A. Wahl. Einwirkung von N_2O_3 und N_2O_4 auf die Nitrosoessigester 912; über die Isonitrosoessigsäureester 912; Darstellung der Nitroessigsäureester 913; Darstellung der αβ-Diketonsäureester 967; Reaktionen der αβ-Diketobuttersäureester. I. Einwirkung des Phenylhydrazins 1917.

Bowack, Douglas Anderson u. Arthur Lapworth. Derivate des Cyanessigsäurementhylesters 1192.

Boys, Charles Vernon. Das Rätsel des Radiums und die Kometenschweife 181.

Brachin, A. Kritische Studien der Methoden zum Nachweis der Lactase 2123; Untersuchungen über die Lactase 2123.

Brachin, M. s. Moureu 1670, 1909.

Bradley, W. P. u. A. W. Browne. Die Widerstandsfähigkeit von Glasröhren gegen Druck 572.

Bradshaw, L. s. Mellor 821.

Braeuning, Hermann. Geschwindigkeit der Fermentreaktionen bei Zusatz chemisch indifferenter Stoffe 2109.

Bräunlich, Fr. s. Donath 540.

Brand u. Co., Chemisch-technische Fabrik. Verfahren zum Durchfärben natürlicher kristallinischer Steine wie Marmor 1806.

Brand, J. Gummischläuche und Fluorammonium 435; Verhalten des Bieres zu Metallen 882.

Brandel, J. W. Das ätherische Öl von Monarda citriodora 1769.

Brandel, J. W. s. Kremers 1764.

Brandenburg u. Weyland, Elektrochemische Fabrik. Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art 727.

Brandhorst, H. Beitrag zur Metallurgie des Zinns 732.

Brandt, J. Über sodahaltiges Kesselspeisewasser und die Bildung von Ätznatron aus Soda im Dampfkessel 421.

Brandt, Louis s. Willgerodt 1334.

Brandt, W. s. Mannich 1820.

Brass, K. s. Feuerstein 1877, 1896.

Brasseur, J. s. Blattner 517.

Braumann, M. Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton 1191.

Braun, A. s. Erlenmeyer 1575.

Braun, J. Die beim Schmelzen von Glas mittels Elektroden und beim Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) gemachten Erfahrungen 391.

Braun, J. von. Neuere Forschungen über den Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbindungen 802; über 1,5-Dibrompentan 845; über eine neue bequeme Darstellung der normalen Pimelinsäure 986; Überführung von Piperidin in Pentamethylendiamin (Cadaverin) 1175; zur Kenntnis des vierwertigen Sauerstoffs 1252; über Cyanbenzolsulfamide primärer Basen 1397; zur Kenntnis der basischen Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe. I. 1488; II. Über einige Derivate des p-Diamidodiphenylmethans 1489; Darstellung trialkylierter Amidine 1519; über die Entalkylierung sekundärer Amine 1524; neue Methode zur Aufspaltung cyklischer Amine 1989.

Braun, J. v. u. A. Steindorff. Die Aufspaltung des 2-Methyldihydroindols 1892; Umwandlung des Tetrahydrochinolins in 2-Methylhydroindol 2001.

Braun, Wilh. Über die Natur des latenten Bildes 166; s. Schaum 166.

Braune, Hjalmar. Rasche Stickstoffbestimmung in Stahl und Eisen 690.

Brauner, Bohuslaw. Über einige Salze der komplexen Cerischwefelsäuren mit den Elementen der seltenen Erden 610.

Brauner, Bohuslaw u. Jan Picek. Saure Sulfate der seltenen Erden (Erdschwefelsäuren) 606.

Brauns, D. H. Notiz über das Quercitrin 1831; über das Cappernrutin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Capparis spinosa 1833; über das Sophorin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Sophora japonica 1834.

Breazeale, J. F. s. Cameron 54, 283, 2146.
Bredig, G. Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Nachtrag 313.
Bredig, G. u. M. Fortner. Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds 433.
Bredig, G. u. F. Haber. Prinzipien der Gasscheidung durch Zentrifugalkraft 26.
Bredig, G. u. G. v. Schukowsky. Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittels elektrischer Kataphorese 77.
Bredig, G. u. Ernst Stern. Die Cyanionenkatalyse bei der Benzoinbildung 323.
Bredig, G. u. J. Weinmayr. Die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers 79.
Breest, Fritz s. Dieckmann 1192, 1950.
Brenans, P. Jodierungsprodukte des m-Nitranilins 1378; über ein neues Trijodphenol 1487.
Bresciani, G. s. Francesconi 488.
Breslauer, Adolf. Derivate der Phenylaticonsäure 988.
Bresler, Harry W. Über die Löslichkeit des β-l-Asparagins und der β-l-Asparaginsäure 271; Bestimmung der Nucleïnbasen im Safte von Beta vulgaris 2153.
Brieger, L. Versuche zur Reinigung des Ricins und des Diphtherieantitoxins 2142.
Briggs, J. H. W. s. Clowes 410.
Briggs, Samuel Henry Clifford. Ammoniakhaltige Doppelchromate und -molybdate 725; die hexahydratisierten Doppelchromate. Magnesium- und Nickelverbindungen 716.
Brislee, F. J. Das Potential der Wasserstoff-Sauerstoffkette 227.
Bristol, H. S. s. Foote 284.
Brochet, André. Die Elektrolyse der Alkalien und alkalischen Erden mit reiner Kupferanode 441; Einwirkung des Kupfers auf Chlorsäure mit und ohne Hilfe der Elektrolyse 765; Bildung von basischen Kupfersalzen unter dem Einfluß der Elektrolyse 766; über das basische Kupferchlorat 766; über die Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalichloraten mit einer Kupferanode 766.
Brochet, André u. Joseph Petit. Über die Elektrolyse von Cyaniden 253; Einfluß der Natur der Anode auf die elektrolytische Oxydation von Kaliumferrocyanid 254; Darstellung von Baryumplatincyanür 254; Einfluß der Frequenz bei der Wechselstromelektrolyse 263; über den Einfluß der komplexen Ionen bei der Wechselstromelektrolyse 263; über die Anwendung von Wechselstrom bei der Elektrolyse 263, 264; elektrolytische Bildung von komplexen Cyaniden 264; Darstellung von Baryumplatincyanür 799; die elektrolytische Auflösung von Platin. Ein neues Verfahren zur Darstellung von Platincyanür 799.
Brocksmit, T. C. N. Die Jodoformreaktion auf Citronensäure 1009.
Brode, Johannes. Die Oxydation des Jodions zu Hypojodid als Zwischenstufe einiger Reaktionen 311.
Brönstedt, J. N. Über die Reduktion des Quecksilberchlorürs durch Silber 233.
Broniatowski, H. s. Engler 414, 1451.
Brooks, R. O. Rasche Analyse von Weinstein und weinsäurehaltig. Backpulvern 1007.
Brothers, William. Verfahren zur Darstellung von bindefähigem Gips 647.
Brown, Bailey E. s. Schreiner 507.
Brown, Owille H. s. Neilson 313, 334.
Browne, A. W. s. Bradley 572; s. Dennis 480.
Browne jun., C. A. Die Hydrolysierungsprodukte der Zuckerrohrfaser 1157.
Browning, Carl H. s. Muir 289.
Brownsdon, Henry W. Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Knallquecksilber 847.
Bruce, W. M. Über die Sauerstoffäther des Harnstoffs 1406.
Brück, Osw. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums 642.
Brühl, E. Verfahren zum Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan 343.
Brühl, J. W. Schüttel- und Rührapparat 399; über Alkoholate 855; Untersuchungen in der Camphergruppe 1730; metallorganische Synthesen der Acylcampher 1733; chemische und physikalische Eigenschaften und Konstitution der Acylcampher 1735; über neue Methoden der Bildung von Oxymethylenverbindungen 1736; über das physiologische Verhalten einiger Campherderivate 1741.
Brühl, J. W. u. H. Schröder. Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Kör-

pern (Pseudosäuren, Pseudobasen) 297; physikochemische Untersuchungen der Camphercarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersäuren 1739, 1740.

Brun, A. Über den Schmelzpunkt der Mineralien 571.

Brunck, O. Über die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze 454.

Brunel, L. Neue Additionsprodukte des Tetrahydrobenzols 1267.

Bruni, Giuseppe. Über feste Lösungen und den Isomorphismus. 19. Mitt. 94; Studien über Racemie 147; über die Konfiguration der stereoisomeren Maleïn- und Fumarsäuren und der entsprechenden Acetylenverbindungen 1000.

Bruni, G. u. A. Callegari. Über feste Lösungen und den Isomorphismus. 20. Mitt. Feste Lösungen zwischen Nitro- und Nitrosoderivaten 94; über das Gefrieren von Lösungen in dimorphen Lösungsmitteln 97.

Bruni, G. u. F. Finzi. Studien über racemische Körper 146.

Bruni, G. u. C. Fornara. Über einige Kupfer- und Nickelsalze von einigen Aminosäuren 1182.

Bruni, G. u. A. Manuelli. Molekularzustand von wasserfreien und hydratisierten Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln 66.

Bruni, G. u. M. Padoa. Über feste Lösungen und den Isomorphismus 94; Beziehungen zwischen den Eigenschaften verschiedener Körper als kryoskopische Lösungsmittel und ihren Kristallisationskonstanten 60.

Bruni, G. u. E. Tornani. Über die Pikrate ungesättigter Verbindungen 1468.

Bruni, G. u. A. Trovanelli. Neue Untersuchungen über feste Lösungen 97.

Brunk, H. Die Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik 1459.

Brunner, Erich. Die Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen 298; Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen 307.

Brunner, G. s. Gutbier 525.

Brunner, Heinrich. Quantitative Bestimmung von Chloraten, Bromaten und Jodaten mittels Kaliumpersulfat in Gegenwart organischer Substanzen 448; Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung auf Salicylsäure und Salicylaldehyd 1567; über den Primulacampher 1586.

Brunner, L. s. Haber 237.

Bruns, W. Neues Extraktionsverfahren 394.

Bruyn, C. A. Lobry de. Aromatische Nitrokörper. XVIII. Vergleichende Untersuchung der drei Dinitrobenzole. V. Zusammenstellung der Resultate 1338; aromatische Nitrokörper. XIX. Einwirkung von Cyankalium auf aromatische Nitrokörper 1338; s. Calcar 71.

Bruyn, C. A. Lobry de u. J. W. van Geuns. Aromatische Nitrokörper. XVII. Vergleichende Untersuchung der drei Dinitrobenzole. IV. Einwirkung von Cyankalium 1337.

Bruyn, C. A. Lobry de u. C. H. Sluiter. Die Beckmannsche Umlagerung. Umwandlung von Acetophenonoxim in Acetanilid und deren Geschwindigkeit 1646.

Bruyn, C. A. Lobry de u. Alph. Steger. Einfluß des Wassers auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung 318; Einfluß des Wassers auf die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl 325.

Bruyn, C. A. Lobry de u. S. Tijmstra Bz. Über den Mechanismus der Ätherbildung aus Halogenalkyl bzw. Halogendinitrobenzol und Alkoholat 318; über den Mechanismus der Synthese der Salicylsäure 1567.

Bruyn, C. A. Lobry de u. L. K. Wolff. Erlaubt die Anwendung der optischen Methode von Tyndall den Nachweis der Anwesenheit der Moleküle in den Lösungen? 103.

Bryant, A. P. Die rasche Bestimmung von Fett mittels Tetrachlorkohlenstoffs 1027.

Brzozdowce, Ben Zin Meth. Ätzdruckfarbe zum Ätzen von Glas 573.

Buchanan, J. Y. Kompressibilität fester Körper 80.

Bucherer, A. H. Zur Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge 181.

Bucherer, H. Über Nitrile von Oxy- und Aminocarbonsäuren 805; Verhalten schwefligsaurer Salze gegen Holz und Gerbstoffe 1164; über die sogenannten Diazosulfonaphtolsulfosäuren des D. R.-P. Nr. 121226 1461; zur Kenntnis der Zink-Kalk-Küpe 1901.

Bucherer, H. und A. Stohmann. Über arylsubstituierte β-Naphtylamine und ihre Darstellung mittels der Sulfitreaktion 1389.

Bucherer, Hans. Über das ω-Cyandimethylanilin 1380; die Teerfarbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden 1796.

Bucherer, Hans u. Arthur **Schwalbe**. Über Hydrosulfite 458.

Bucherer, Hans Th. Einwirkung schwefligsauer Salze auf aromatische Amido- und Hydroxylverbindungen 1365, 1366.

Buchler u. Co., Chininfabrik. Verfahren zur Darstellung von Estern der Alkamine 1837.

Buchner, Eduard u. Jakob **Meisenheimer**. Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung 2120.

Buchner, Eduard u. Sigurd **Mitscherlich**. Herstellung glycogenarmer Hefe und deren Anwendung zum Zuckernachweis im Harn 2117.

Buchner, Eduard u. Kurt **Scheda**. Synthetische Versuche über Cyklooctanderivate 1586.

Buchner, Max. Eine neue keramische Masse 403, 585.

Buchwald, Wilh. Bestimmung des Gesamtfettgehaltes in Türkischrotölen des Handels 1072.

Buck, E. s. **Schenck** 501.

Bückel, C. Zur Kenntnis der Toluylendiaminsulfosäuren 1425.

Büeler-de Florin, H. Über eine Farbenskala beim Arbeiten mit **Neßlers** Reagens 425.

Bühner, A. Zur Alkylierung der Säureamide 1518; über Benzamidosulfosäure 1526.

Bülow, Carl. Beitrag zur Kenntnis des Benzoylbrenztraubensäureesters und seiner Derivate 1593; über eine neue Kondensationsreaktion des Phtalylbenzoylacetons 1680; zur Kenntnis des **Curtius**schen 4-Bis-(3)-methylpyrazolons 1915; über das Oxalsäure-Phenylhydrazidhydrazid und seine Abkömmlinge 2059.

Bülow, Carl u. Ivo **Deiglmayr**. Beitrag zur Kenntnis 3-alkylsubstituierter Benzopyranole 1968; über das Äthylacetylaceton und seine Kondensationsprodukte mit mehrwertigen Phenolen 1969.

Bülow, Carl u. Max **Deseniss**. Bildung von β-Acetyl-$\alpha\gamma$-diketohydrinden durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Acetylaceton 1684.

Bülow, Carl u. August **Ganghofer**. Zur Kenntnis des Mesoxalsäureesterphenylhydrazons und seiner Derivate 2065.

Bülow, Karl u. Berthold **Koch**. Darstellung und Eigenschaften des Phtalylbenzoylacetons 1679.

Bülow, Carl u. Constantin **Sautermeister**. Über den N-Amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester als Muttersubstanz für die Darstellung von N-Bis-(Pyrrol)-derivaten 1885; Synthese des **Nencki-Sieber**schen Resaceteïns 1969; über drei stellungsisomere Hydroxylhomologe des Resaceteïns 1970.

Bültemann, A. Zur Kenntnis der elektrolytischen Darstellung dreiwertiger Vanadiumsalze 534.

Bünzly, H. u. H. **Decker**. Über Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen 1971; Synthese einer Oxydihydrobase. XV. Mitt. Über einige Ammoniumverbindungen 2005.

Bürger, O. s. **Auwers** 1626.

Bugarszky, Stefan. Über die Einwirkung von Brom auf Acetaldehyd in wässeriger Lösung 314.

Buisson, M. Dextrose und Lävulose, ihre Berechnung 1146.

Bullier, L. M. Über eine neue Bildungsweise von Calciumcarbid 649.

Bullnheim, Gotthard. Über Filter 402.

Bullnheimer, Fr. Einigung betreffend die anzuwendenden Methoden bei Bewertung von Erzen und Hüttenprodukten 358.

Bumstead, H. A. Atmosphärische Radioaktivität 203.

Bumstead, H. A. u. L. P. **Wheeler**. Über die Eigenschaften eines radioaktiven Gases aus dem Grund- und Oberflächenwasser 201.

Bunte, H. Über Leuchtsalze und Beleuchtungskörper 137.

Burgess, Charles Hutchins u. David Leonard **Chapman**. Photochemisch-aktives Chlor. II. (Vorläufige Mitteilung.) 162, 438; die Natur einer Lösung von Jod in Jodkaliumlösung 445.

Burgess, Herbert Edward. Eine bewährte Kühlerform 394; Notiz über die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in ätherischen Ölen und ähnlichen Substanzen 1085.

Burgess, Herbert Edward u. Theodor Henry **Page**. Notiz über Bergamottöl und einige andere Öle der Citrusreihe 1762; Notiz über die Zusammensetzung des destillierten Limettöles und ein neues Sesquiterpen 1767.

Burian, Richard. Diazoaminoverbindungen der Imidazole und der Purinsubstanzen 2036; zur Kenntnis

der Bindung der Purinbasen im Nucleïnsäuremolekül 2093.
Burke, E. s. Young 455.
Burke, Katharine Alice u. Frederick George Donnan. Chemische Dynamik der Jodalkyle 319.
Burmann, S. Titanbestimmung in Eisenerzen 691.
Burnazzi, Tito. Bestimmung der Phosphorsäure im Wein durch Titrierung des Molybdänniederschlages 873.
Burns, P. S. Die Wirkung der Quecksilbersalze bei der Oxydation von Naphtalin mittels Schwefelsäure 1286.
Burt, Bryce Chudleigh. Der Dampfdruck von Schwefelsäurelösungen und der Molekularzustand der Schwefelsäure in konzentrierten Lösungen 460.
Burton, Ch. u. W. J. Hartley. Verfahren zum Kohlen flüssigen Eisens durch Einleiten von Acetylen 677.
Burton, E. F. Über die Natur der Strahlung gewöhnlicher Metalle 153; über ein aus Rohpetroleum gewonnenes radioaktives Gas 201.
Busch, M. Über das Verhalten magnesiumorganischer Verbindungen zu Benzylidenanilin 1378.
Busch, M. u. Erich Opfermann. Über Umlagerungen in der Urazolreihe 1941.
Busch, M., E. Opfermann u. H. Walter. Über die Anlagerung von Alkylisocyanaten und Senfölen an primäre Hydrazine 2057.
Busse, Walter. Nachweis von Bombay-Macis in Macispulver 2155.
Buttenberg, P. Zur Bestimmung der bleilösenden Wirkung des Trinkwassers 432.
Buttenberg, P. u. F. Tetzner. Ein Beitrag zur Kenntnis der Ziegenmilch 1048.
Buyard, A. Apparat zur Entnahme von Wasserproben für bakteriologische und chemische Zwecke 425.
Byers, Horace G. u. E. Emmet Reid. Perchromsäure und Perchromate 718.
Byk, Alfred. Zur Frage der Spaltbarkeit von Racemverbindungen durch zirkular-polarisiertes Licht, ein Beitrag zur primären Entstehung optisch aktiver Substanz 146; Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn R. Wegscheider 275; zweite Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn R. Wegscheider 275.

Cady, Hamilton P. s. Franklin 216.
Cain, John Cannell. Konstitution der Ammoniumverbindungen 474; Halogenderivate des Diphenyls und des Dihydroxydiphenyls 1320.
Calcar, R. P. von u. C. A. Lobry de Bruyn. Konzentrationsänderungen von Lösungen und Kristallisation gelöster Substanzen unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft 71.
Caldecott, William Arthur. Einfluß des Sonnenlichtes auf die Auflösung des Goldes in wässerigem Cyankalium 788.
Caldwell, B. Palmer. Notiz über den Buddeeffekt in bezug auf Brom 162.
Caldwell, Robert John. Hydrolyse des Rohrzuckers durch d- und l-Campher-β-sulfosäure 1141; s. Armstrong 337, 338.
Calhane, D. F. s. Jackson 1424.
Callegari, A. s. Bruni 94, 97.
Calvello, E. s. Angelico 1882.
Cameron, Adam s. Irvine 1137.
Cameron, F. K. Physikalische Chemie im Dienste der Landwirtschaft 7; Berichtigung 55.
Cameron, F. K. u. J. F. Breazeale. Giftwirkung von Säuren und Salzen auf Pflanzenkeime 54; Calciumsulfat in wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat 283; die organische Substanz im Boden und Untergrund 2146.
Cameron, F. K. u. S. A. Hurst. Die Einwirkung von Wasser und Salzlösungen auf gewisse wenig lösliche Phosphate 505.
Cameron, F. K. u. A. Seidell. Einwirkung von Wasser auf die Phosphate des Calciums 648.
Camichel, C. Über ein thermisches Quecksilberamperemeter 396.
Campagne, Em. Volumetrische Bestimmung von Vanadium neben Chrom 533.
Campbell, Edward Demille. Weitere Experimente an Portlandcementklinkern und über die Bildungstemperatur von einigen der Konstituenten 579.
Campbell, William. Strukturänderung in der festen Phase 87; Struktur von Legierungen. II. Aluminiumlegierungen 87; Struktur von Legierungen. II. Einige ternäre Legierungen von Zinn und Antimon 88.
Campredon, L. u. G. Analyse des käuflichen Zinns und Schnellbestimmung des in ihm enthaltenen Wolframs und Eisens 594.
Canans jun., C. Hochofenschlacke und Cement im Lichte der Zulkowskischen Theorie 578.

Cantoni, H. Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit von Salzen in anderen Lösungsmitteln als Wasser und bei 100° übersteigenden Temperaturen 272.
Cantoni, H. u. N. Basadonna. Die verschiedenen Methoden der Titerstellung von Kaliumpermanganat 376.
Cantoni, H. u. G. Goguelia. Untersuchungen über die Zersetzung der Erdalkalicarbonate durch Chlorammonium bei Gegenwart von Wasser 654.
Cantoni, H. u. Zachoder. Über die Löslichkeit der Tartrate der alkalischen Erden in Wasser 1004.
Carcano, Luigi s. Namias 687.
Carette, H. Über einige Chininsalze 1842.
Carini, F. Über die Anwendung der hydrostatischen Wage zur Kontrolle von Gerbanalysen 1826.
Carles, P. Verminderung des Gehaltes an schwefliger Säure bei Weißweinen 872.
Carlson, C. E. Zur Prüfung des Cocainhydrochlorids 1848.
Carlton, H. A. s. Jackson 1338.
Carmichael, Robert Stewart, James Henri u. Friedrich Robert. Verfahren zum Appretieren und gleichzeitigen Färben von rohen, gesponnenen oder gewebten Gespinstfasern 1813.
Caro, H. Entwickelung der chemischen Industrie von Mannheim-Ludwigshafen 7.
Carpenter, R. Forbes u. S. E. Linder. Studien zur Clausschen Reaktion 449.
Carrasco, O. s. Plancher 1889, 1907.
Carré, P. Ein neues Anhydrid des Dulcits 868; über die Phosphorsäureester des Glycerins 892; über die sauren Glycerinophosphate 892; über die Glycolphosphorsäureester 893; über die Chininglycerinphosphate 1844.
Carrier, C. F. s. Kettembeil 257; s. Le Blanc 258.
Carroll, Charles C. s. Jones 218.
Carson, C. M. s. Lang 720.
Carson, G. C., A. Miller u. F. Hurst. Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung geschmolzener Metalle in einem mit saurem Futter und mit basischem Futter ausgekleideten Bessemerofen 343.
Cartaud, G. Entwickelung der Struktur in den Metallen 78; s. Osmond 78.
Carveth, H. R. u. R. E. Fowler. Zusammensetzung von Dämpfen. III. Sättigung mittels Durchleitens von Luft 24.
Caspari, Charles E. Die Verwendung von Kaliumdijodat zum Einstellen volumetrischer Lösungen 375; die Bestimmung von Codeïn im Opium 1856.
Caspari, W. Bemerkungen zu der Publikation von S. Gogitidse: „Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch“ 1031.
Cassella u. Co. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen unter Verwendung von Dimethyl- und Diäthyl-p-toluidin 1505; Verfahren zur Darstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen 1508; Verfahren zur Herstellung zweifarbiger Effekte auf Strohgeflechten 1813; Darstellung von blauen schwefelhaltigen Farbstoffen 2011; Darstellung eines orangebraunen Schwefelfarbstoffs 2012; Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs für Wolle 2048, 2049.
Cassuto, Leonardo. Über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. I. Teil. Versuche bis zu 10 Atm. 267.
Castellana, V. Methode zum Nachweis von Stickstoff in organischen Substanzen 814.
Castellini, G. s. Martinotti 1843.
Castoro, N. Darstellung kolloidaler Metalle 107; s. Schulze 1202, 2145.
Cathcart, E. P. Die antitryptische Wirkung des normalen Blutserums 2138.
Catlett, George F. s. Baskerville 612.
Catoni, H. Zur Untersuchung des Ferrosiliciums 684.
Cattadori, F. s. Plancher 1881.
Caubel, F. Verflüssigung von Gasgemischen. Gruppe Kohlendioxyd-Stickoxydul 30.
Cavalier, J. Über das saure Pyrophosphat des Silbers 784; Silber- und Bleisalze der Monoalkylphosphorsäuren 892.
Centnerszwer, M. Eine Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Bestimmung des kritischen Volumens 34.
Centnerszwer, M. u. J. Teletow. Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit einiger Substanzen in Schwefligsäureanhydrid 273.
Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen. Aluminium-Nickel-Titanlegierung 664.

Cerny, F. s. Stoklasa 2115.

Ceruti, Ivanhoe. Schwefel des Handels. Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen und Verfälschungen 450.

Cervi, Guido. Über die volumetrische Bestimmung von Blei 750.

Chabaud, Alvergniat. Bürette zum automatischen Füllen und Ablaufen bis zum Nullpunkt; ein Modell, welches gestattet, die nicht verbrauchte Flüssigkeit in die Flasche zurückfließen zu lassen 378.

Chabot, J. J. Taudin. Versuch eines Modells und ein Seitenstück zur Radioaktivität 182; eine neue Radiation oder eine neue Emanation 196.

Chace, Ed. Mackay. Qualitativer Nachweis von Saccharin im Wein 877.

Chapman, Alfred C. Über die Anwendung von Palladiumwasserstoff als Reduktionsmittel in der quantitativen Analyse 861.

Chapman, David Leonard s. Burgess 162, 438, 445.

Chapman, D. L. u. C. H. Burgess. Über aktives Chlor 438.

Chappel, E. J. s. Naylor 1803.

Charabot, Eug. u. Alex. Hébert. Bildung der Terpenverbindungen in den chlorophyllhaltigen Organen 1754; Untersuchungen über die pflanzliche Acidität 2145; Studien über die aufeinander folgenden Zustände der pflanzlichen Substanz 2146.

Charabot, Eug. u. G. Lalou. Bildung und Verteilung des ätherischen Öles in einer einjährigen Pflanze 1754; Bildung und Verteilung einiger organischer Substanzen im Mandarinenbaum 1768.

Charabot, Eug. u. J. Rocherolles. Versuche über Destillation 38.

Charitschkoff, C. Über die Mittel, Naphta von ihren Destillaten und Naphtaresiduen zu unterscheiden 826.

Charitschkoff, K. W. Untersuchung der Naphta und der Gase der Berekeischen Naphtaquellen 824; zur Frage der Entstehung der Naphta 824; die fraktionierte Trennung der Petroleum-Kohlenwasserstoffe in der Kälte. Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe durch Alkohol 826.

Charpy, Georges u. Louis Grenet. Über die Umwandlungstemperaturen von Stahlen 682.

Chassevant, A. Darstellung und Eigenschaften des reinen kolloidalen Silbers 780; zur Kenntnis des kolloidalen Silbers 780.

Chattaway, Frederick Daniel. Stickstoffchloride, welche zwei Halogenatome am Stickstoff gebunden enthalten 1349; Sulfonchloralkylamide 1350; Sulfonphenylchloramide und Sulfontolylchloramide 1397; Dibenzoylchlorimid 1543; intramolekulare Umlagerung bei Derivaten von aromatischen Amidoketonen 1649.

Chattaway, Frederick Daniel u. William Henry Lewis. Isomere Veränderung von Diacylaniliden in Acylaminoketone. Umwandlung der Dibenzoyltoluidine in die isomeren Benzoylaminomethylbenzophenone 1654; isomere Umwandlung von Diacylaniliden in Acylaminoketone. Umwandlung von Dibenzoylaminobenzophenon in 1-Benzoylamino-2,4-dibenzoylbenzol 1683.

Chattaway, Frederick Daniel u. John Mello Wadmore. Derivate hochsubstituierter Aniline 1401.

Chavanne, G. Über Isobrenzschleimsäure 1872; s. Baubigny 815.

Chéneveau, C. Über den Brechungsindex von Lösungen 140, 141; über das Brechungsvermögen gelöster Körper. Näherungsgesetze 141.

Chesneau, G. Über die scheinbare Schwächung einer schwachen Säure in Gegenwart eines Neutralsalzes dieser Säure 293.

Chicashige, Masume u. Hitoshi Matsumoto. Die Mängel des uncarburierten Wassergases als Brennstoff für den Laboratoriumsgebrauch 550.

Chierego, Umberto. Anleitung zur Bestimmung des Gehaltes an Terpentinöl in mit diesem Mittel denaturiertem Branntwein 880.

Chimienti, A. s. Giuffrida 1454.

Chistoni, Ciro. Über die durch einen Blitz hervorgerufene induzierte Radioaktivität 194.

Chodat, R. s. Bach 333.

Chodat, R. u. A. Bach. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. VII. Einiges über die chemische Natur der Oxydasen 332, 2127.

Cholin, N. Über die Oxydation von Indigo mittels Chamäleon 1899.

Chrétien s. Guinchant 59, 527, 528.

Christ u. Co. Neue Laboratoriumsvakuumpumpe 386.

Christensen, A. Bromderivate von Chinaalkaloiden und die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen 1844.
Christomanos, A. C. Über einheitliche Ausdrucksweise der Ergebnisse der Mineralwasseranalyse 356; quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen 499; neue Methode zur Darstellung von Phosphortribromid 502.
Chuit, Philippe. Chemisch reines α- und β-Ionon, ihre Trennung und ihre Disulfitverbindungen 1643.
Chwolles, A. s. **Esch** 1785.
Cialdea, U. s. **Francesconi** 909.
Ciamician, Giacomo. Entwickelung der Chemie des Pyrrols im letzten Vierteljahrhundert 1879.
Ciamician, G. u. P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. III. Mitteilung 162.
Ciancarelli, U. s. **Ulpiani** 1559.
Citron, H. Jodosaccharometer 1210.
Ciusa, R. Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzophenonoxim 1652; s. **Minunni** 1668, 1869.
Claassen, Hermann. Untersuchungen und Versuche zur Bestimmung der Siedepunkte reiner und unreiner Zuckerlösungen 1140; Verfahren zur Regelung der Übersättigung beim Verkochen von reineren Zuckersirupen, besonders Dicksäften 1141; zur Frage der elektrolytischen Behandlung der Rüben- und Zuckersäfte 1142.
Clapp, Samuel H. s. **Johnson** 2019.
Clark, Alfred N. Die Umwandlung von Calciumoxalat in das Sulfat 642.
Clarke, F. W. Elfter Jahresbericht des Atomgewichtskomitees. Im Jahre 1903 veröffentlichte Bestimmungen 20.
Clarke, Lathman s. **Jackson** 1380.
Clarke jun., George s. **Pope** 1891.
Clausmann, P. s. **Gautier** 513.
Clauss, E. F. H. Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von Wassergas 549.
Clayton, E. G. Geröstete Rübenwurzel 2153.
Clement, J. K. Bildung des Ozons bei hoher Temperatur 415.
Clinch, John Aldous s. **Biltz** 348.
Cloud, T. C. Bestimmung von geringen Mengen von Wismut in Kupfer und Kupfererzen 762; Bestimmung von geringen Mengen von Arsen in Kupfererzen und metallurgischen Produkten 763.
Clover, A. M. Die Addition von Jod und Kaliumjodid an organische, die Carbonylgruppe enthaltende Verbindungen 1517.
Clover, A. M. u. A. C. Houghton. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anhydride, Bildung von organischen Säuren, Peroxyden und Persäuren 898.
Clowes, E. S. s. **Olsen** 710.
Clowes, Frank u. J. H. W. Biggs. Die Löslichkeit des atmosphärischen Sauerstoffs in Meerwasser und in Wasser verschiedenen Salzgehaltes 410.
Clowes, George A. u. Ernest P. Hatschek. Verfahren zum Entfärben und Klären organischer Flüssigkeiten 810.
Cobb, B. G. Beobachtungen bei der Elektrolyse von konz. Schwefelsäure 462.
Cobliner, J. s. **Einhorn** 1475.
Cochenhausen, v. Die in der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe und ihre Wertbestimmung 1798.
Cook, N. Einige Eigenschaften des Phenyläthers 1438.
Coehn, Alfred. Flüssige Kristalle 77; über das elektrochemische Verhalten des Radiums 187.
Coehn, Alfred u. Stefan Jahn. Über elektrolytische Reduktion der Kohlensäure 552, 934.
Coehn, A. u. W. Kettembeil. Versuche zur elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle 864.
Coffetti, G. s. **Foerster** 259.
Coffignier, Ch. Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Preußischblau 561.
Cohen, Ernst. Physikalisch-chemische Studien am Zinn 592.
Cohen, Ernst u. E. Goldschmidt. Physikalisch-chemische Studien am Zinn 592; die Enantropie des Zinns 593.
Cohen, Ernst u. W. E. Ringer. Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon 523.
Cohen, Ernst, E. Collins u. Th. Strengers. Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon 524.
Cohen, H. s. **Hell** 1889.
Cohen, Julius Berend s. **Hartley** 1337; s. **Raper** 1396.
Cohen, Julius Berend u. Henry Drysdale Dakin. Die Chlorierung der Trichlortoluole in Gegenwart des Aluminiumquecksilberpaares. Die Struktur der Tetrachlortoluole 1326.

Cohen, J. B. u. J. Gatecliff. Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Verbindungen der Äther mit Salpetersäure 886.

Cohen, Julius Berend u. Joseph Marshall. Reduktion des 2, 6-Dinitrotoluols mit Schwefelwasserstoff 1342.

Cohen, Julius Berend u. James Miller. Einfluß der Substitution im Kern auf die Oxydation der Seitenkette. II. Oxydation der Halogenderivate des Toluols 1319; der Einfluß der Substitution im Kern auf die Oxydation der Seitenkette. I. Oxydation der Mono- und Dichlortoluole 1325.

Cohen, J. B. u. T. S. Patterson. Über Herrn W. Marckwalds asymmetrische Synthese der aktiven Valeriansäure 916.

Cohen, Julius Berend u. Henry Stanley Raper. Beziehung zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität. II. Die Drehung der Menthylester der isomeren Chlorbrombenzoësäuren 1543; III. Die spezifische Drehung der Menthylester der isomeren Jodbenzoësäuren 1544.

Cohen, S. S. s. Kostanecki 1964.

Cohen, S. S. u. St. v. Kostanecki. Über das 3, 4, 2'-Trioxyflavonol 1964.

Cohn, Michael. Notiz zur Darstellung kristallinischer Eiweißstoffe 2085.

Cohn, Paul u. Albert Blau. Über substituierte Benzaldehyde (o-Chlor-m-nitrobenzaldehyd und Dimethyl-o-amidobenzaldehyd) 1619.

Cohn, Paul u. P. Friedländer. Über die Darstellung von Glycerinderivaten aromatischer Basen 1376.

Cohnheim, Otto. Chemie der Eiweißkörper 2074; über Kohlenhydratverbrennung. II. Mitteilung. Die aktivierende Substanz des Pankreas 2122.

Cole, Sydney W. Farbenreaktionen der Proteïde, welche auf Tryptophan zurückzuführen sind 2077; Beiträge zur Kenntnis der Enzymwirkung. II. Einfluß der Elektrolyte auf die Wirkung des Invertins 2115.

Collie, John Norman. Methode zur raschen Elementaranalyse gewisser organischer Verbindungen 812; Notiz über Fluormethyl 843; Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und die Konstitution der Pyronverbindungen 1119.

Collie, J. Norman s. Ramsay 192.

Collins, E. s. Cohen 524.

Collins, S. H. Die Zusammensetzung der Milch in Nordengland. II. Teil 1032.

Collmann, Fr. s. Wallach 1728.

Colman, J. s. Gabriel 2018, 2021.

Colonna, E. s. Morelli 381.

Colson, Albert. Konstitution gelöster Salze 66; Anwendung der Blondlotstrahlen in der Chemie 152; über die Komplexbildung von Sulfaten in Lösung 350; Einwirkung des Chlors auf die wasserfreien Acetate 909.

Comanducci, Ezio. Über eine neue Reaktion der Ameisensäure 910.

Committee on the Cadmium Cell. Bericht desselben 236.

Condelli, S. Über die Spaltung der racemischen Weinsäure durch den Aspergillus niger 1005.

Conduché, A. s. Simon 1614, 1615.

Cone, H. s. Gomberg 1306.

Coninck, Öchsner de. Beitrag zum Studium des Kobaltchlorürs 705.

Conn, H. W. Das Verhältnis der Temperatur zu der konservierenden Fähigkeit der Milch 1034.

Connstein, W. Fettspaltung durch Enzyme 1019.

Conrad, V. u. M. Topolansky. Elektrische Leitfähigkeit und Ozongehalt der Luft 415.

Conradson, P. H. Apparat und Methode zur Verseifung konsistenter Fette 1024; Apparat und Methode zur Verseifung zusammengesetzter Öle 1062.

Consonno, Fortunato. Über einige Nitrohalogenderivate des Benzophenons 1652.

Constam, E. J. u. R. Rougeot. Bestimmung der Koksausbeute bei Steinkohlen und Steinkohlenbriketts 541; Ermittelung des Gehaltes an Bindemittel bei Steinkohlenbriketts 541.

Cookson, N. C. Verfahren zur Abscheidung des Antimons aus Schwefelantimon durch metallisches Eisen 523.

Coote, Arthur H. s. Hodkinson 349.

Coolidge s. Noyes 212.

Coops, G. H. Die β-Isoäpfelsäure 1002.

Copalle, A. Extraktionsapparat 395.

Copetti, Victor s. Guglielmotti 874.

Coppadora, A. s. Vanzetti 984.

Coppet, L. C. de. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch einige sehr konzentrierte Salzlösungen 59.

Corradi, Remo. Maßanalytische Bestimmung von Quecksilberdichlorid in Ätzsublimatpastillen 774; Verfälschung von Morphinchlorhydrat mit Chininchlorhydrat 1854.

Cotton, A. u. H. Mouton. Direkte Untersuchung des Transportes ultramikroskopischer Teilchen mit dem Strome 103.
Couchet, C. H. s. Pearce 262.
Coudon, Heuni s. Muntz 1055.
Coulin, Pierre. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pseudoiononhydrats 1114.
Couraud, René. Über das Cyrogenin: seine Ausscheidung 1215.
Courtot, A. s. Blaise 924.
Coutelle, Carl. Die zur Bildung von Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester führende Reaktion zwischen Malonsäureäthylester, Natriumalkoholat und Chloroform in alkoholischer Lösung 1008.
Cownley, A. J. s. Holmes 1863.
Cox, Alvin J. Über basische Quecksilbersalze 775.
Cox, A. J. s. Abegg 302.
Craig, S. Gasabsorption durch Holzkohle und Koks 28.
Cramer, E. s. Seger 579, 585.
Cramer, W. Protagon, Cholin und Neurin 2164.
Crawford, Gilbert s. Noyes 1154.
Crépieux, Pierre s. Pictet 1988.
Crismer, L. I. Kritische Lösungstemperatur. Darstellung reiner anhydrischer Alkohole. II. Änderung der kritischen Lösungstemperatur in der homologen Reihe der normalen Alkohole 854.
Crochet, Eugène. Verfahren zum Rotten und Entbasten von pflanzlichen Gespinstfasern 1815.
Crocker, James Codrington u. Frank Harold Lowe. Pikrylderivate der Urethane und Thiourethane 1196.
Crookes, William. Berichtigung zu der Abhandlung: „Über das Radiumspektrum" 185; über die Einwirkung der Radiumemanation auf Diamanten 189.
Cross, Charles Frederick u. Edward John Bevan. Hydrocellulose 1161.
Cross, C. F. u. E. J. Bevan. Konstitution der Cellulose 1161.
Crossley, Arthur William. Δ-1, 3-Dihydrobenzol 1267; das Studium der hydroaromatisch. Substanzen. Neuere Arbeiten über hydroaromatische Substanzen 1267; aromatische Verbindungen, welche aus der hydroaromatischen Reihe erhalten werden. I. Teil. Einwirkung von Brom auf 3, 5-Dichlor-1, 1-dimethyl-Δ-2, 4-dihydrobenzol 1314.
Crossley, A. W. u. N. Renouf. Synthese des 1, 1-Dimethylhexahydrobenzols 1265.
Crouzel. Ein neuer Nachweis von Eisen im Kupfer 763.
Cruser, Frederick van Dyke u. Edmund H. Miller. Die Bestimmung von Molybdän im Stahl und stahlbildenden Legierungen 693.
Curie, Frau. Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. Übersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von W. Kaufmann 179.
Curie, P. Neue Untersuchungen über Radioaktivität 180; s. Bouchard 191.
Curie s. Dewar 185.
Curie, P. u. J. Danne. Über das Abklingen der vom Radium auf feste Substanzen induzierten Radioaktivität 192; Abklingungsgesetz der induzierten Radioaktivität nach dem Erhitzen der aktivierten Körper 193.
Curie, P. u. A. Laborde. Über die Radioaktivität der Gase, welche sich aus den Thermalwässern entwickeln 199.
Curtis, R. W. s. Gooch 585.
Curtius, Theodor. Über die freiwillige Zersetzung des Glycocollesters 1184; Verkettung von Amidosäuren 1531.
Curtius, Theodor u. Hans. Verkettung von Amidosäuren. VI. Abhandlung. Über die Bildung von Asparaginsäureketten mit Hippurazid 1536.
Curtius, Theodor u. A. Benrath. Über Benzoylpentaglycylamidoessigsäure (γ-Säure) 1542.
Curtius, Theodor u. Charles Florent van der Linden. Verkettung von Amidosäuren. V. Abhandlung. Verkettung von α-Alanin und Glycin durch Benzoylalaninazid 1535.
Curtius, Theodor u. Otto Gumlich. Verkettung von Amidosäuren. VII. Abhandlung. Kettenbildung zwischen Hippurazid und β-Amino-α-oxypropionsäure und β-Aminobuttersäure 1538.
Curtius, Theodor u. Emil Lambotte. Verkettung von Amidosäuren. IV. Abhandlung. Einwirkung von Hippurazid auf α-Alanin 1534.
Curtius, Theodor u. Wolfgang Lenhard. Verkettung von Amidosäuren. IX. Abhandlung. Über das Verhalten der Säureazide zu Harnstoff und die Einwirkung von Phenylcarbaminsäureazid auf Glycocoll 1540.
Curtius, Theodor u. Leo Levy. Verkettung von Amidosäuren. III. Abhandlung. Weitere Untersuchungen über die Bildung von Glycylketten mit Hippurazid 1533.

Curtius, Theodor u. Ernst Müller. Neue Untersuchungen über Diazofettsäureester 1288; Verkettung von Amidosäuren. VIII. Abhandlung. Über Hippuryl-γ-aminobuttersäure und Hippuryl-β-phenyl-α-alanin 1540.
Curtius, Theodor u. Richard Wüstenfeld. Verkettung von Amidosäuren. II. Abhandlung. Bildung von Glycylketten mit Hippurazid 1532.
Custodis, A. Verfahren zur Erhöhung der Verkokungsfähigkeit von Kohlen, insbesondere von Braunkohlen 542.
Cuthbertson, Clive. Die Brechungsindices der Elemente 139.
Cyanid-Gesellschaft. Verfahren zur Darstellung von Calciumcyanamid 558; künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel 558.
Czadek, O. v. Extraktionsapparat mit Quecksilberverschluß 394.

Daelen, R. M. Verfahren zur Darstellung von Ziegeln aus einem Gemenge von Erz, Kohle und Bindemitteln durch Stampfen und Formen 675; Verfahren zur direkten Erzeugung von Flußeisen durch Erhitzen von Eisenerzen mit einem Reduktionsmittel in Blechbüchsen 675.
Dahl u. Co. Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe aus Acidyl-p-amidophenolen 2049.
Dahmer, C. Einwirkung von salpetriger Säure auf einige gebromte Phenole 1432.
Dakin, Henry Drysdale. Die fraktionierte Hydrolyse der Amygdalinsäure 1829; die Produkte der proteolytischen Wirkung eines in den Zellen der Nieren enthaltenen Enzyms 2139; s. Cohen 1326; s. Kossel 2091, 2092, 2134.
Dandeno, J. B. Beziehung von Massenwirkung und physikalischer Verwandtschaft zur Giftigkeit 53.
d'Angelo, A. s. Angeli 1889.
Daniel, Karl. Quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluoriden. Kritische Untersuchungen über das Verfahren von Wöhler-Fresenius 486.
Danne, J. s. Curie 192, 193.
Danneel, Heinrich. Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension 15; Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1902. Neunter Jahrgang 203; Bemerkungen über die elektrochemischen Untersuchungen von Berthelot 282; eine einfache Normalelektrode 235.
Dannenberg, Karl. Nachweis der künstlichen Färbung der Eierteigwaren 2151.
Dannenberg, Wilhelm s. Fittig 993.
Danziger, K. s. Kunze 734.
Dare, Arthur. Eine neue Methode zur Bestimmung der Basizität des Blutes 2102.
Darling, Chas. R. Dünnfilmelektrolyse, ein Vorschlag zur Anwendung für Druckerei 262.
Darmstädter, Friedrich. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von p-Amidophenol und Derivaten desselben 1454; Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenol durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol 1454.
Darzens, Georges. Allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde mit Hilfe von substituierten Glycidsäuren 1085; Hydrierung aromatisch. Ketone durch reduziertes Nickel. Neue Methode zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe 1645.
d'Aufsess, Otto. Die Farbe der Seen 418.
Davidsohn, Isser s. Rosenheim 353.
Davidson, E. s. Kolb 442.
Davies, Slewellyn J. s. Rowland 690.
Davies, S. H. u. B. G. MacLellan. Der Gehalt der Kakaobohne an Kakaobutter 1067.
Davis, Bernard F. u. Arthur R. Ling. Wirkung der Malzdiastase auf Kartoffelstärkekleister 2125.
Davis, Frederick. Vorläufige Mitteilung über Sanseviera Thyrsiflora 1833.
Davis, Oliver Charles Minty s. Francis 1612.
Dawson, Harry Medforth. Bildung von Perjodiden in Lösungsmitteln 618.
Dawson, Harry Medforth u. Ethel Elizabeth Goodson. Die Bildung von Perjodiden in Nitrobenzollösung. II. Perjodide der Alkalimetalle und der alkalischen Erden 347.
Dean, Arthur L. Über Inulin 1156.
Dean, Georg. Die Bromierung von Silbercyanat 1235.
Debierne, A. Über das Actinium 195; über das radioaktive Blei, das Radiotellur und das Polonium 195; über die Emanation des Actiniums 195.
Débourdeaux, Léon. Bestimmung der Chlorate, Bromate und Jodate 449; Bestimmung von Stickstoff 477;

Modifikation des Verfahrens zur Nitratstickstoffbestimmung nach der Methode von Pelouze-Fresenius 494; ein neues Verfahren zur volumetrisch. Nitratstickstoffbestimmung 495; Titration von Manganoxyden 706.
Debus, Heinrich. Beiträge zur Geschichte der Glyoxylsäure 943.
Dechanow, W. N. s. Ipatjew 832.
Decker, H. Ionisation von Chromophoren 1262; über Papaveriniumbasen 1860; s. Bünzly 1971, 2005.
Decker, H. u. Theodor Hock. Über einige Ammoniumverbindungen. Methylierung der ms-Phenylacridin-o-carbonsäure. XVI. Mitteilung 2005; XVII. Mitteilung. Bildung sauerstofffreier tertiärer Basen aus den Cyklammoniumhydroxyden 2006.
Decker, H. u. Oskar Klauser. Über Papaveriniumbasen 1860.
Decker, H. u. R. Pschorr. Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Cyklaminone 2008.
Décombe, L. Neue Bestimmung der molekularen Zwischenräume in festen Körpern und Flüssigkeiten 13.
Defacqz, Ed. Über die Fluochloride, Fluobromide und Fluojodide der Erdalkalimetalle 652.
Dehne, A. L. G. Verfahren zur Wasserreinigung durch Fällmittel 419.
Deiglmayr, Ivo s. Bülow 1968, 1969.
De la Acena, R. Untersuchungen über die Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure auf das Triacetin 893.
Delacre, Maurice. Über Isomerisation 806.
Deladrier, E. Über die Bestimmung des Fluors 437.
Delafon, Ph. Hermetisch verschlossenes Kohle-Zinkelement 238.
Delange, R. Über zwei Homologe des Brenzcatechins 1467. Über das Dichlormethendioxypropylbenzol und das Propylbrenzcatechincarbonat 1467; siehe Moureu 1099, 1100.
Delaud s. Niclas 477.
De Launay, L. Über die geologische Vereinigung von Eisen und Phosphor und die Entphosphorung der Eisenmineralien auf natürlichem Wege 672.
Delétra, Ernest s. Reverdin 1342, 1382.
Delétra, E. u. F. Ullmann. Über einige Carbazole 1904.
Dellschaft, F. H. s. Stolle 1944.
Delprat, G. D. Verfahren zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart unter Benutzung eines freie Säure enthaltenden Bades 342.
Demant, Josef. Ein Beitrag zu den Versuchen mit dem Lohnsteinschen Gärungssaccharimeter 1211.
Demant, J. s. Noelting 1623.
Demeler, K. Über einige weniger gebräuchliche photographische Druckverfahren, z. B. Gummi- und Pigmentdruck, Ozotypie, Kallitypie, Katatypie usw. 177.
Demichel, A. Eine Formel zur Berechnung des Trockensubstanzgehaltes von Milch aus Dichte und Fett 1045.
Demjanow, N. Über das Nitril der Hexamethylencarbonsäure, das Amin $C_6H_{11}CH_2NH_2$ und seine Überführung in Suberylalkohol 1515.
Dempwolff, C. Ionenwanderung im Methylalkohol als Lösungsmittel 220.
Denham, William s. Rabe 1846.
Denigès, M. Bildung von Dimethylisopropylcarbinol bei der Hydrierung des Acetons 861.
Denison, R. B. s. van 't Hoff 280.
Denizot, A. Zur Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente 232.
Denk, Bruno s. Stähler 589.
Dennis, L. M. u. A. W. Browne. Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride 480.
Dennis, L. M. u. M. C. Geer. Das Atomgewicht des Indiums. (Vorläufige Mitteilung) 746.
Dennstedt, M. Zur vereinfachten Elementaranalyse 812; s. Heusler 827.
Dennstedt, M. u. Th. Rumpf. Bestimmung der anorganischen Bestandteile in menschlichen Organen 2159.
Deny, M. s. Henseval 1071.
Derby, Ira H. s. Stieglitz 210.
Derrien, E. s. Ville 1208.
Dervin, E. Beobachtungen, die sich auf die Einwirkung der Wärme und des Lichtes auf Mischungen von Phosphorsesquisulfid und Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung beziehen 512.
Desaga, A. s. Willgerodt 1331.
Desch, Cecil Henry s. Baly 1117.
Descudé, Marcel. Über eine neue Klasse von Äthern 885; über das symmetrische Dichlormethyloxyd 886; Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Methanal 1092.
Deseniss, Max s. Bülow 1684.
Desfontaines, Marcel. Über die α-substituierten β-Methyladipinsäuren 985.
Desfontaines, M. s. Blanc 931.

Desmots, Henri. Erzeugung von Acetylmethylcarbinol durch die Bakterien der Gruppe des Bacillus mesentericus 1102.

Desmoulière, A. Die Kryoskopie der Milch 1038; über das normale Vorkommen von Salicylsäure in einer gewissen Anzahl von Pflanzen aus der Familie der Violaceen, in der Ringelblume, in den Kirschen und Vogelkirschen 1566.

Desvergnes, Loys. Zur Bestimmung des Wolframs 728.

Deutsche Diamalt-Gesellschaft. Verfahren zur Herstellung eines diastasereichen Produktes aus Grünmalz unter Vermeidung der Auflösung der bitter schmeckenden Stoffe der Keime und Hülsen des Malzes 2124.

Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rössler. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanamid 557; Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle 557.

Deutsche Wachwitzmetall-Aktien-Gesellschaft. Verfahren zum Verbinden von Stahl- und anderen beim Erhitzen schwer oxydierenden Metallplatten mit reinem Aluminium oder mit Aluminium überzogenen sonstigen Metallblechen, Platten oder Körpern 661.

Devarda, A. Einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der Citronensäure im Weine 876.

Dewar u. Curie. Untersuchung des Gases, das vom Radiumbromid okkludiert oder entwickelt wird 185.

Dewar, James. Physikalische Konstante bei niederen Temperaturen, die Dichten von festem Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff usw. 25; Absorption und Wärmeentwickelung von in Holzkohle bei niedrigen Temperaturen okkludierten Gasen 27; die Abscheidung der flüchtigsten Gase aus der Luft ohne Verflüssigung 28; neue bei niederer Temperatur auftretende Phänomene und ihre wissenschaftlichen Anwendungen 28; über elektrische Widerstandsthermometrie bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs 120; direkte Trennung der flüchtigsten Gase der Luft ohne Verflüssigung 468; neue Untersuchung über die Verflüssigung von Helium 469; Verfahren zur Darstellung von Nickelcarbonyl und metallischem Nickel 699.

Dewar, James u. Humphrey Owen Jones. Die chemischen Reaktionen von Nickelcarbonyl. Reaktionen mit den Halogenen und anderen anorganischen Substanzen 704.

Dewar, J. u. N. O. Jones. Die chemischen Reaktionen des Nickelcarbonyls. II. Teil. Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Synthese der Aldehyde und Anthracenderivate 1273.

Dick, W. D. s. Baker 520.

Dieckmann, W. u. Fritz Breest. Die Acetylierung des Cyanessigesters 1192; Notiz zur Konstitution der Dehydracetsäure 1950.

Dieckmann, W., J. Hoppe und R. Stein. Verhalten von 1, 3-Dicarbonylverbindungen gegen Phenylisocyanat 1118.

Dieckmann, W. u. Ludwig Platz. Über Chlormalonaldehyd [2-Chlorpropen-(2)-ol-(3)-al-(1)] 1098.

Dieckmann, W. u. Richard Stein. Notiz über die Claisensche Umlagerung der O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acylderivate 957; über das Verhalten von 1, 3-Dicarbonylverbindungen gegen Essigsäureanhydrid und über die Acetylderivate des Dimethyl- und Phenyl-Hydroresorcins 1462.

Diegel. Das Verhalten einiger Metalle in Seewasser 344.

Diels, Otto u. Emil Abderhalden. Zur Kenntnis des Cholesterins 1511.

Diels, Otto u. Paul Nawiaski. Über die Ester der Stickstofftricarbonsäure und einige ähnlich zusammengesetzte Verbindungen 1197.

Dieterich, A. v. s. Wöhler 798.

Dieterich, Karl. Über Westrumit 829; zur Wertbestimmung der Kautschuksorten 1785.

Dieterle, P. s. Ullmann 2017.

Dietrich, Karl. Zur Säurezahl des Kolophoniums 1790.

Dietrich, R. Verfahren zur Kohlung von Gußeisen oder Stahl von geringem Kohlenstoffgehalt durch Eingießen des flüssigen Metalles in eine Kohlungsmittel enthaltende Form 676.

Dillan, E. Verfahren zur Sterilisierung von Wasser mittels ozonisierter Luft oder ozonhaltiger Gasgemische 420.

Dilthey, Alfred s. Fischer 1220.

Dilthey, Walther. Über die Einwirkung von Titantetrachlorid auf 1, 3-Diketone 1117.

Dilthey, W. u. F. Eduardoff. Darstellung von Phenylsiliciumverbindungen 2068.
Dilthey, W. u. E. Last. Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren 2071; Berichtigungsnotiz 2071.
Dimroth, Otto. Über desmotrope Verbindungen. (Mitbearbeitet von E. Eberhard u. E. Letsche.) 1936.
Dinklage. Beobachtungen über Zinntrübung im Biere 882.
Dinklage, K. Gehalt des Malzes an löslichem und koagulierbarem Stickstoff 2152.
Ditte, A. Bildung von Vanadiummineral in der Natur 531.
Dittmar, Rudolf. Einwirkung von Radiumstrahlen auf Kautschuk 191; der pyrogene Zerfall des Kautschuks. Ältere und neuere Studien über die Produkte der trockenen Destillation des Kautschuks 1780; über eine Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen cyklischen Kohlenwasserstoff 1780; zur Chemie des Kautschuks und seiner Destillationsprodukte 1780.
Dittrich, M. Über Filtrieren und Veraschen von schleimigen Niederschlägen 358.
Dittrich, M. u. K. Hassel. Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen 362.
Ditz, Hugo. Abscheidung von Kohlenstoff aus den Carbiden und die Bildung des Graphits 539; über eine eigenartige Bildung des Hydrats $KOH + 2H_2O$ 628.
Ditz, H. u. B. M. Margosches. Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Luft bzw. Sauerstoff 437; über die Anwendung des Kaliumjodats zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung von Jodiden neben Bromiden und Chloriden 447; über die quantitative Bestimmung von Jod in löslichen Jodiden und in Gemischen mit Bromiden und Chloriden 448.
Divers, Edward. Raschigs Theorie des Bleikammerprozesses 458; Peroxylaminsulfosäure 483; Konstitution von Stickstoffperoxyd 488; Theorie der Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure 491.
Dixon, Augustus Edward. Gewisse organische Phosphorverbindungen 1243; Caproylthiocarbimid 1412.
Dmyk, Maurice. Die Prüfung mit Schwefelsäure, angewendet zum Nachweis von ätherischen Ölen 1761.
Dobbie, James Johnston u. Charles Kenneth Tinkler. Die Konstitution des Hydrastinins 1841.
Dobbie, James Johnston, Alexander Lauder u. Charles Kenneth Tinkler. Die relative Stärke von Alkalien und Ammoniak, gemessen durch ihre Wirkung auf Cotarnin 295.
Dobbin, Leonard u. Alex D. White. Einfaches Verfahren zur Darstellung von synthetischem Populin 1831.
Dobroserdow, Dimitry. Das Aluminiumchlorat, seine Hydrate und der Verlauf seiner Zersetzung beim Erwärmen 669; ein Fall von Einwirkung von Anilindämpfen auf eine Lösung von chlorsaurem Aluminium 669.
Dobrzyński, F. u. St. v. Kostanecki. Über ein Isomeres des Galangins 1961.
Dörpinghaus, Theodor s. Abderhalden 2086.
Doht, Richard. Studien über Monojodphenylharnstoffe 1411.
Dokkum, Lolke. Reaktion auf Orlean 1803.
Dolgopolow, F. s. Petrenko-Kritschenko 1611.
Domergue, M. Schwefelblumen und sublimierter Schwefel 449.
Dominikiewicz, M. Praktischer Apparat zur Fettbestimmung nach Gottlieb-Röseseher Methode 1044.
Donath, Ed. Zur Entstehung der fossilen Kohlen 541; zur Bestimmung der Kieselsäure neben Silikatgemischen 569.
Donath, Ed. u. Fr. Bräunlich. Zur Kenntnis der fossilen Kohlen 540.
Donath, Ed. u. B. M. Margosches. Zur Unterscheidung der Asphalte 831.
Donau, Julius. Über die Färbung der Boraxperle durch kolloidal gelöste Edelmetalle 790; mikrochemischer Nachweis des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser 790.
Donnan, F. G. Erklärung der Opalescenzerscheinungen in der Nähe kritischer Zustände 34.
Donnan, Frederick George s. Burke 319.
Donner, M. Nachweis der Beschwerung der Seide 1813.
Donnersmarck, Fürst Guido Henckel von. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose 1169.
Donzé, G. u. E. Lambling. Größe und Zusammensetzung des „nicht bestimmten Organischen" im normalen Harn 1209.

Doran, Robert Elliot. Der tautomere Charakter der Acylthiocyanate 1237.
Dormaar, M. Über die Umwandlung von Carvon und Eucarvon in Carvacrol und über die Schnelligkeit dieser Umwandlung 1641.
Dorn, Ernst u. Friedrich Wallstabe. Physiologische Wirkungen der Radiumemanation 191.
Dorschky, R. s. Henrich 1466, 1588.
Dotta, E. s. Dziewonski 1299.
Dourlen, Jacque s. Douchemin 857.
Dowzard, E. Zur Bestimmung von Morphin im Opium 1853.
Dreaper, W. P. Gravitation und chemische Wirkung 8; Bestimmung der Gallusgerbsäure und Gallussäure 1605; Wirkung des Mercerisierens auf die Affinität zu Farbstoffen 1811.
Dreher, C. Verfahren zur Abscheidung von Titansäure aus Gemischen derselben mit Eisen, Aluminium und anderen Metallen 587.
Dresel, Auguste s. Reverdin 1342, 1456.
Dreser. Die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung des Harns in einigen pharmakologischen Ergebnissen 61, 1207.
Dreyer, Friedrich. Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen 84.
Dreyer, G. s. Salomonsen 183.
Dreyfus, Camille u. Henry. Verfahren zur Darstellung eines α-Naphtalids des α-Naphtisatins und eines β-Naphtalids des β-Naphtisatins 1897; Verfahren zur Darstellung von Derivaten des α- und β-Naphtisatins 1897.
Drucker, K. Messungen und Berechnungen von Gleichgewichten stark dissoziierter Säuren 293.
Drude, P. Optische Eigenschaften und Elektronentheorie 142.
Drugman, Julien s. Bone 821.
Drugman, Julien u. William Ernest Stockings. Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Formaldehyd und Acetaldehyd 1091.
Dubois, Raphael. Anwendung der X-Strahlen zur Untersuchung feiner Perlen 152.
Dubois, W. L. s. Le Clerk 2165.
Du Bois-Reymond. Über den Zustand des Wassers in den Geweben 106.
Dubosc, A. Bestimmung von Sulfocyaniden in Gegenwart von Salzen, die mit Silbernitrat Fällungen geben 564, 1235.
Dubreuil, Louis. Einwirkung des Pyridins, Chinolins und Chinaldins auf Monobrombernsteinsäure 982; Einwirkung der Pyridin- und Chinolinbasen auf Brombernsteinsäureester und Dibrombernsteinsäureester 982; Einwirkung des Pyridins, Chinolins und Chinaldins auf Dibrombernsteinsäure 982.
Ducca, W. s. Hofmann 155.
Duchâček, F. Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Kaffees und der Kaffeeersatzstoffe 1229; neue biologisch-chemische Untersuchungen über den Bacillus typhi abdominalis und das Bacterium coli commune 2141.
Duchenin, René u. Jacque Dourlen. Oxydation von Methyl- und Äthylalkohol bei ihren Siedepunkten 857.
Duclaux, Jacques. Über die chemische Natur kolloidaler Lösungen 101; Koagulation kolloidaler Lösungen 102; Mitreißen durch Koagulierung 102.
Dünschmann, M. Über Anthrachinon-α-monosulfosäure 1695.
Dürsteler, W. s. Gnehm 1814.
Dufour, A. Bildung des Siliciumwasserstoffs SiH_4 aus den Elementen 566; Reduktion des Siliciumdioxyds durch Wasserstoff 566; scheinbare Verflüchtigung des Siliciums im Wasserstoff 566.
Dufour, Lorenzo. Über die Absorption von Nichtgerbstoffen 1826.
Dugast, J. Zusammensetzung und besondere Eigenschaften der algerischen Olivenöle 1069.
Duhem, P. Über ein Gesetz von Régnault. Bemerkungen zu der Untersuchung von Herrn J. v. Zawidzki 276.
Dumansky, A. J. Kolloidales Eisenhydroxyd 695; Koagulierung des kolloidalen Silbers 781.
Dumont, J. Die Verteilung des Kaliums im Ackerboden 628.
Dungern, E. v. Bemerkungen zum Vortrage von Prof. S. Arrhenius: Die Serumtherapie vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte 288.
Dunstan, Albert E. Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen 42.
Duparc, Louis u. Auguste Leuba. Zur quantitativen Untersuchung des Chromits 716.
Dupré, F. Zur Titerbestimmung von Chamäleonlösungen durch Elektrolyse nach Treadwell und Jodometrie nach Volhard 375; Charakteristische Versuche zur Veranschaulichung des Verhaltens und der Wirkungsweise der Ionen 404.
Duschek, L. H. s. Hulett 463.

Duschetschkin, A. Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Pflanzenfasern, welche Lignin enthalten 1162.
Dushmann, Saul. Über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jodwasserstoffsäure und Jodsäure 311.
Duttenhofer, Bruno. Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas 547.
Duval, H. Über die Salpetersäureester der Alkoholsäuren 937.
Duyk. Anwendung von Bimsstein zur Beschleunigung der Veraschung organischer Stoffe 819.
Dziewonski, K. Synthese eines neuen gelb gefärbten, aromatischen Kohlenwasserstoffs, Tribenzyldekacyklen (Tribenzyltrinaphtylenbenzol) und eines rot gefärbten Thiophenderivates, Dibenzyldinaphtylenthiophen 1312.
Dziewonski, C. u. E. Dotta. Über einen neuen aromatischen Kohlenwasserstoff, das Phenylacenaphtylmethan 1299.
Dziewonski, Ch. u. M. Wechsler. Konstitution des β-Phenylacenaphtylmethans und seiner Oxydationsprodukte: β-Benzylnaphtalsäure und β-Benzoylnaphtalsäure 1300.

East, Edward Murray. Direkte Bestimmung von Kalium in Pflanzenaschen 627.
Easterfield, Thomas Hill s. Silberrad 1008.
Easterfield, Thomas Hill u. George Bagley. Die Harzsäuren der Koniferen. I. Konstitution der Abiëtinsäure 1791.
Eberhard, Otto u. Otto Mierisch. Herstellung alkoholfreier Getränke aus Malzwürze oder Fruchtsaft 2152.
Eberhardt, E. s. Dimroth 1936.
Eberlein, W. s. Bodländer 783.
Ebert, H. Anleitung zum Glasblasen 3.
Ebert, Hermann s. Wiedemann 2.
Edeleanu, Lazar u. Grigore A. Filiti. Verfahren zur Gewinnung von Nitroprodukten aus Petroleum 828.
Eder, J. M. u. E. Valenta. Das ultraviolette Funken- und Bandenspektrum des Schwefels. (Bemerkung zu der Abhandl. von G. Berndt: Das ultraviolette Bandenspektrum des Selens) 130.
Edison, Th. A. Sammlerelektrode mit der aktiven Masse beigemischtem Graphit 239.
Eduardoff, F. s. Dilthey 2068.
Edward, A. E. u. W. R. Hodgkinson. Über Doppelacetylide. I. 838.
Edwards, Vincent. Notizen zur Schnellanalyse von Böden 573.
Effront, Jean. Bestimmungsmethode des Stickstoffs im Ammoniak und in den Proteïnstoffen des Wassers 426; zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak und Amiden 1208; über die Amylase 2126; Wirkung der Amidosäuren auf die Amylase 2126.
Eger, L. Grundsätze für die Prüfung von Mineralschmierölen 829.
Egger, A. s. Werner 1331.
Eggers, H. E. Die Dielektrizitätskonstante von Lösungsmitteln und Lösungen 224.
Ehrenfeld, Richard. Über die Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit von Salzlösung durch Alkalilauge 214; über die Abspaltung der Wasserstoffionen aus Methylengruppen 975.
Ehrlich, Felix. Über das natürliche Isomere des Leucins 1187.
Ehrlich, P. u. C. A. Herter. Über einige Verwendungen der Naphtochinonsulfosäure 2160.
Eibner, A. Mechanismus und Grenzen der Phtalonreaktion 1996; zur Kenntnis des Chinophtalons 1997.
Eibner, A. u. K. Hofmann. Zur Frage der Existenz des Isopyrophtalons 1987; zur Kenntnis der Isochinophtalone 1995; weitere Beiträge zur Kenntnis der Chinophtalone, Isochinophtalone und Chinophtaline 1996.
Eibner, A. u. H. Merkel. Zur Konstitution des Chinophtalons 1995.
Eichelbaum, Georg. Verfahren zur Darstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Genußmittels aus Milch 1031.
Eichhorn, C. R. Verfahren zur Erzeugung verschiedenfarbiger Effekte auf eintönig gefärbten Spitzen 1813.
Eidmann, Wilh. s. Naumann 345.
Eijken, P. A. A. F. Untersuchung von in Bern kultiviertem Rhabarber (Rheum palmatum β-tanguticum und Rheum officinale Baillon) 1708.
Eijkman, J. F. Über die Einwirkung von Zinkchlorid auf Säureester von Phenolen. I. Über Acetokresole 1443; Synthese von aromatischen Fettsäuren mit Hilfe von Laktonen 1561; über die Kondensation von Acetophenon mit Malonester 1647.
Einhorn, A., J. Cobliner u. H. Pfeiffer. Über das Pyrogallol 1475.
Einhorn, Alfred u. August Prettner. Über anormale Salzbildung bei den Trialkylaminen 2027.
Eisenschmidt, C. s. Michaelis 1910.
Eisenach, H. s. Henrich 1464.

Elbs, K. u. K. Becker. Versuche zur elektrochemischen Darstellung unterschwefligsaurer (hydroschwefligsaurer) Salze 453.
Elbs, K. u. H. Thümmel. Anodisches Verhalten von Zinn, Antimon und Wismut 252.
Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh. (Brandenburg u. Weyland). Verfahren zum Auslaugen von gemahlenen Zinnschlacken 591.
Elektrochemische Werke in Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Erdalkalimetallen, namentlich von Calcium auf feuerflüssigem Wege in kompakter, insbesondere Stangenform 640.
Elektrodon-Gesellschaft. Verfahren nebst Vorrichtung zur Darstellung von schwer schmelzbaren oxydfreien Metallen, insbesondere der Metalle der seltenen Erden 600.
Elektro- und photochemische Industrie, G. m. b. H. Verfahren zur Darstellung von lichtempfindlicher Halogensilbergelatine 176.
Ellenberger, E. s. Schenck 45, 807.
Ellershausen, F. u. R. Walsingham. Verfahren zur Darstellung von Zinkoxyd durch Auslaugen von gerösteten Zinkerzen oder anderen zinkhaltigen Massen mittels saurer Alkalisulfatlösungen und Ausfällen des Zinks aus den erhaltenen Laugen mittels Ammoniak 740.
Ellinger, Alexander. Überführung von Diaminopropionsäure in Isoserin 1188; einige strittige Punkte bei der quantitativen Indikanbestimmung im Harn 1216; über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß (Synthese der sog. Skatolcarbonsäure) und die Quelle der Kynurensäure 1893.
Ellis, Carleton. Verfahren zur Darstellung einer gelatinösen Masse zum Entfernen von Farbe und Firnis 1079.
Ellrodt, G. Vergleichende Untersuchungen über die Desinfektionsfähigkeit des Formalins in verschiedenen Lösungen 1093.
Elster, J. u. H. Geitel. Über die Aufnahme von Radiumemanation durch den menschlichen Körper 195; über die Radioaktivität von Erdarten und Quellsedimenten 198; über die radioaktive Substanz, deren Emanation in der Bodenluft und der Atmosphäre enthalten ist 202; Anschluß von Rezipienten aus Quarzglas an die Quecksilberluftpumpe 385.
Elvove, Elias s. Kastle 493, 2127, 2145, 2161.
Elworthy, W. Ein neuer Ozonapparat 206.
Embden, Gustav. Zuckerbildung bei künstlicher Durchblutung der glycogenfreien Leber 2160.
Embden, Gustav s. Almagia 2160.
Emery, James A. Bestimmung von Nicotin bei Gegenwart von Pyridin 1988.
Emich, F. Notiz über einige Titan- und Zinnverbindungen 588.
Emmerich, Rudolf. Über die Beurteilung des Wassers vom bakteriologischen Standpunkte 423; Verfahren zur Gewinnung von aus Bakterienflüssigkeitskulturen bereiteten bakterientötenden Stoffen aus ihren Lösungen in festem, haltbarem Zustande 2141; Verfahren zur Haltbarmachung von Fleisch in rohem Zustande 2165.
Emmerling, O. Über den Ursprung der Fuselöle 860.
Emmet, E. s. Byers 718.
Emslander, Fritz u. Herbert Freundlich. Oberflächeneinflüsse beim Bier und bei der Bierbereitung 107.
Enel, Henrik. Die Prüfung von Bromsalzen 444; die Prüfung der Benzoësäure auf Zimtsäure 1524.
Engelmann, L. Verfahren zur Darstellung von Sammlerplatten 239.
Engels, E. Verfahren zur Oberflächenkohlung von Eisen und Stahl mittels Carbiden 677.
Engels, E. W. Retorte für die Destillation von Zink 737.
Engi, Gadient s. Ullmann 1972.
Engler, C. Über Aktivierung des Sauerstoffs. IX. Mitteilung. Ein weiterer Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze. X. Mitteilung. Letzter Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze 412; die Petroleumindustrie mit besonderer Rücksicht auf Unterscheidung des rohen Erdöles von seinen Destillaten und Rückständen 822.
Engler, C. u. H. Broniatowski. Über Aktivierung des Sauerstoffs. XI. Mitteilung. Die Autoxydation des Thiophenols 414; über Aktivierung des Sauerstoffs 1451.
Engler, C. u. J. Weissberg. Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation 411.
Englisch, Eugen. Die zweite Umkehrung des photographischen Bildes 167.
Enklaar, J. E. Beitrag zum Studium der Einwirkung von Basen auf Chloralhydrat 329.

Enright, Bernard. Schnellverfahren zur Bestimmung von Kalk im Cement 583.

Epstein, Wilhelm s. **Ritsert** 1558.

Erba, Carlo. Über das neutrale Chininchlorhydrat 1843.

Erben, Franz. Zur Bestimmung der Aminosäure im Harn 1211; Bemerkung zu der Abhandlung von O. **Schumm**: Über ein proteolytisches Ferment im Blute bei Leukämie 2139.

Erdmann, Ernst. Erzeugung hoher Vakua für chemische und physikalische Zwecke 385; Zusammensetzung der Temperatur der flüssigen Luft 409; Notiz über eine Verbindung von Mesityloxyd mit Quecksilberchlorid 1113; Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins 1422, 1423.

Erdmann, Ernst u. Fred **Bedford**. Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs 408; Löslichkeit des Stickstoffs in flüssigem Sauerstoff 409.

Erdmann, H. Ganzzahlige Atomgewichte 20; welche Atomgewichte sind zur Anwendung in technischen und wissenschaftlichen Laboratorien, sowie zum Gebrauche für Behörden die empfehlenswertesten? 20; Fraktionierung verflüssigter Gasgemische und Temperaturmessungen bei der Siedepunktsbestimmung verflüssigter Gase 29; neue Vorlesungsversuche 404.

Erdmann, H. u. O. **Makowska**. Die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Acetylen 795.

Ericson, Eric John. Neue volumetrische Methode zur Bestimmung von Blei 750.

Erlenmeyer, Emil jun. Zur Kenntnis der α-Amidosäuren 1527; über Azlactone und ihre Umwandlungsprodukte 1528; Isozimtsäure 1562; α-Ketonsäuren und ihre Umwandlungen 1572; über den Reaktionsmechanismus bei der Umlagerung der $\beta\gamma$-ungesättigten α-Hydroxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren 1581; Umwandlung der Cinnamylidenbrenztraubensäure in δ-Benzallävulinsäure 1581.

Erlenmeyer jun., Emil u. E. **Arbenz**. Kondensation der Brenztraubensäure mit Hippursäure 1531; α-Oxolactone und ihre Umwandlungsprodukte. Über α-Oxo-β-benzyl-γ-phenyl, α-Oxo-$\beta\gamma$-diphenyl- und α-Oxo-β-nitrophenyl-γ-phenylbutyrolacton 1573.

Erlenmeyer jun., Emil u. Alfred **Arnold**. Über eine neue Trennungsmethode racemischer Verbindungen 1391; über eine neue Isomerie bei Äthylenderivaten 1392.

Erlenmeyer jun., Emil u. F. **Bade**. Synthese einiger α-Amido-β-hydroxysäuren. I. Über die Kondensation von Methylsalicylaldehyd und Glycocoll 1527.

Erlenmeyer jun., E. u. A. **Braun**. Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit Piperonal, Zimtaldehyd und Furfurol 1575.

Erlenmeyer jun., E. u. C. **Kehren**. Über zwei stereoisomere α-Oxy-β-p-isopropylphenyl-γ-phenylbutyrolactone und ihre Umwandlungsprodukte 1574.

Erlenmeyer jun., E. u. A. **Lattermann**. Über α-Oxo-β-phenyl-γ-methoxyphenylbutyrolacton und seine Umwandlungsprodukte 1576.

Erlenmeyer jun., E. u. O. **Matter**. Die Azlactone aus Zimtaldehyd bzw. Cuminol und Hippursäure 1529.

Erlenmeyer jun., E. u. F. **Reis**. Über das α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton und seine Umwandlungsprodukte 1577.

Erlenmeyer jun., E. u. W. **Stadlin**. Die Azlactone aus Furfurol bzw. Salicylaldehyd und Hippursäure 1529.

Erlenmeyer jun., E. u. F. **Wittenberg**. Über die bei der Kondensation von m-Oxybenzaldehyd bzw. Anisaldehyd und Hippursäure entstehenden Azlactone 1530.

Escales, R. Über Tetraamidostilben 1427; über Tetraamidocarbazole 1907.

Esch, W. Zur Berechnung von Kautschukanalysen 1782; die Schwefelbestimmung in Kautschukwaren 1785, 1786.

Esch, W. u. Fritz **Balla**. Die Bestimmung des freien Schwefels im Goldschwefel für die Gummifabrikation 529.

Esch, W. u. A. **Chwolles**. Über Kautschuk- und Guttaperchaanalyse 1785.

Eschbaum, Friedrich. Nachweis von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten 881; über chemisch-medizinische Methoden. Harnsäurebestimmung im Wein 1213.

Estreicher, M. T. Schmelzpunkte von Sauerstoff und Stickstoff 29; Verdampfungswärme von Sauerstoff und von Schwefeldioxyd 30.

Euler, Hans. Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs 236; Löslichkeitserniedrigung 268; zur Theorie katalytischer Reaktionen 321;

über Komplexbildung. I. und II. 348, 349; zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge 553; zur Kenntnis der aliphatischen Amine 1174; zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge 2142.

Euler, Hans u. Astrid. Notizen über ammoniakalische Platinverbindungen 800; über die Konstitution unserer Isonitrosaminoverbindung (α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester) und deren Derivate 1186.

Eury. Nachweis von Formaldehyd in Milch 1035.

Evans, H. W. Elektrolytische Darstellung des Titansesquisulfats 587.

Evans, Thomas u. William C. Fetsch. Magnesiumamalgam als Reduktionsmittel 1335.

Evans, Thomas u. Harry S. Fry. Reduzierende Einwirkung von Magnesiumamalgam auf aromatische Nitroverbindungen 1335.

Eve, A. S. Vergleich der durch Röntgen- und Radiumstrahlen hervorgerufenen Ionisation in Gasen 187.

Eversheim, P. Verhalten von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustande 34.

Ewan, Thomas. Bestimmung von Cyanaten 564.

Exner, Franz F. s. Smith 727.

Exner, Franz u. Robert Hofmann. Über die Potentialdifferenz der Metalle in ionisierten Gasen 230.

Eykman, J. F. Ein Siedeapparat 58.

Eyre, Co. Francis. Verfahren zur Herstellung von Antimonfriktionsmetallen aus Kupfer, Zinn, Blei und Antimon unter Zusatz von Eisen 523.

Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse. Verfahren zum Bedrucken von Geweben mit Schwefelfarbstoffen 1812.

Fabry, Ch. Über das Spektrum des Fluorcalciums im elektrischen Lichtbogen 645; über Satelliten im Spektrum des Cadmiums 744.

Fahrion, W. Beiträge zur Fettanalyse. Bestimmung der gesättigten Fettsäuren 1026; über den Trockenprozeß des Leinöles und über die Wirkungsweise der Siccative 1067; zur Kenntnis des Colophoniums 1790; Mineralgerbverfahren 1828.

Fainberg, S. s. Kostanecki 1967.

Fainberg, S. u. St. v. Kostanecki. Eine zweite Synthese des Luteolins 1967.

Falciola, Pietro s. Garelli 58.

Falk, Kaufmann G. u. C. E. Waters. Über die Einwirkung von trockener, in wasserfreiem Benzol aufgelöster Chlorwasserstoffsäure auf trockenes Zink 316.

Falk, August. Verfahren zur Verminderung des Nicotingehaltes gebrauchsfertiger Tabakfabrikate 1939.

Falk, M. J. s. Miller 563; s. Sherman 815.

Fanto, R. Zur Theorie des Verseifungsprozesses 1023; Glycerinbestimmung in Fetten 1026.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylcyanamid 559; Verfahren zur Darstellung von Trichlorisopropylalkohol 859; Verfahren zur Darstellung von α-substituierten Geraniolen 863; Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon durch Kondensation von Citral mit Aceton unter Ausschluß von Wasser 1114; Verfahren zur Darstellung eines alkohollöslichen Acetylderivates der Cellulose 1168; Verfahreu zur Darstellung einer m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure 1458; Verfahren zur Darstellung von Amidoderivaten der Oxybenzylalkohole bzw. deren Äther und Ester 1484; Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern eines aromatischen Alkohols 1485; Verfahren zur Darstellung von roten basischen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe 1505; Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-α-monosulfosäure 1696; Verfahren zur Darstellung von 1,5- und 1,8-Nitroamidoanthrachinon 1696; Darstellung von am Stickstoff methylierten Amidoanthrachinonen 1701; Darstellung stickstoffhaltiger Anthrachinonderivate 1701; Darstellung von p-Amidooxyanthrachinon u. p-Alkylamidooxyanthrachinonen 1703; Darstellung v. p-Amidooxyanthrachinonsulfosäuren 1703; Verfahren zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone 1703; Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbkörper der Anthracenreihe 1705; Darstellung von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe 1705; Darstellung blauer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe 1705; Darstellung von Kondensationsprodukten aus Anthrachinon-β-sulfosäure und primären aromatischen Aminen 1705; Darstellung einer neuen Purpurin-α-sulfosäure 1706; Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffsulfosäuren der Anthracenreihe 1706; Darstellung

von Farbkörpern der Anthracenreihe 1706; Darstellung von sauerfärbenden Farbstoffen der Anthracenreihe 1706; Darstellung von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe 1706; Darstellung von Monoformyl-1,3-dimethyl-4,5-diamido-2,6-dioxypyrimidin 2018; Darstellung von Azofarbstoffen aus α-Amidoanthrachinonen 2049; Darstellung eines violetten Monoazofarbstoffs aus 3-Chlor-4-nitroanilin und Chromotropsäure 2049; Darstellung von schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Trisazofarbstoffen aus Monoacetyltriamidobenzol 2053; Herstellung lichtechter Farblacke 2054, 2055.

Farbwerke Höchst. Verfahren zur Entwässerung von Torf auf elektroosmotischem Wege 542; Verfahren und Vorrichtung zur Entwässerung von Torf durch gleichzeitige Anwendung von Elektrosmose und Druck 542; Verfahren zur elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen 810; Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe 1169; Verfahren zur Darstellung von chlorierten Benzylsulfosäuren 1351; Verfahren zur Darstellung von o-Amido-m-nitrobenzylsulfosäure und von Derivaten derselben 1387; Verfahren zur Darstellung von Phenylamidoacetonitril und dessen Verbindungen 1393; Darstellung von Oxydiarylsulfiden 1451; Verfahren zur Darstellung einer Chlor-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure 1471; Verfahren zur Herstellung von Cyklohexencarbonsäuren und deren Estern 1516; Verfahren zur Herstellung von Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester 1516; Verfahren zur Darstellung der Glycolsäureanilid-o-carbonsäure 1552; Verfahren zur Darstellung von Diphenylamindicarbonsäuren 1553; Verfahren zur Überführung der aromatischen Amidocarbonsäureester in wasserlösliche kristallisierte Verbindungen 1557; Verfahren zur Darstellung von Oxycyklohexancarbonsäuren und Oxycyklohexancarbinolen 1565; Verfahren zur Darstellung von Alkylaminoacetobrenzcatechin 1651; Verfahren zur Darstellung von Aminoacetobrenzcatechin 1651; Darstellung von Leukooxyanthrachinonen 1702; Herstellung von 4-Nitroalizarin-2-alkyläthern 1702; Darstellung von 1,5- bzw. 1,8-Amidooxyanthrachinon 1703; Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 1704; Darstellung von Anthrachrysondialkyläthern 1706; Darstellung von Polyoxyanthrachinonchinolinen 1706; Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl. 1810; Verfahren zum Färben mit Schwefelfarbstoffen in der Küpe 1812; Verfahren zur Darstellung einer Indigoleukoverbindung 1895; Verfahren zur Gewinnung von Indigo aus den durch Einwirkung von Alkaliamiden auf Phenylglycin und seine Abkömmlinge erhältlichen Leukoschmelzen 1898; Darstellung von Bromindigo, von Bromsubstitutionsprodukten der Indigofarbstoffe, von bromiertem Indigo; Verfahren zur Reduktion der Bromsubstitutionsprodukte von Indigo 1903; Darstellung von Phenylmethylamidochlorpyrazol 1910; Darstellung einer Verbindung von 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon mit Butylchloralhydrat 1917; Darstellung von Chinolinfarbstoffen 1993; Herstellung panchromatischer Platten oder Halogensilberemulsionen von besonders großer Rotempfindlichkeit 1998; Darstellung von orangeroten Farbstoffen der Acridinreihe 2004; Darstellung von Lacken aus Schwefelfarbstoffen, von substantiven gelben, orangefarbigen und blauen Schwefelfarbstoffen 2012; Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs 2013; Darstellung der Diazoverbindungen sulfurierter m-Diamine 2034; Darstellung der 2,6-Tetrazophenol-4-sulfosäure 2045; Darstellung eines gelben, besonders für die Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs 2049; Darstellung von gelben bis orangegelben Säureazofarbstoffen, von braunen, beizenziehenden Monoazofarbstoffen, von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen und von beizenziehenden o-Oxyazofarbstoffen 2050; Darstellung eines Disazofarbstoffs für Wolle aus o-o-Diamido-p-phenolsulfosäure und von gemischten Disazofarbstoffen für Wolle aus o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure 2052; Darstellung echter unlöslicher rotbrauner Azofarbstoffe auf der Faser 2054; Gewinnung von zur Erzeugung von Antikörpern verwendbaren Materialien 2081.

Farmer, Robert Crosbie u. Frederick John Warth. Die Affinitätskonstanten von Anilin und seinen Derivaten 296.

Farnsteiner, K. Zur Untersuchung der Fette mit dem Refraktometer nach Zeiß-Wollny 1015; über die Lithiummethode zur Trennung der gesättigten Säuren der Fette 1025; über organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln 1095; neue Gesichtspunkte für die indirekte Bestimmung des Extraktgehaltes 2155.

Farnsteiner, K. u. W. Stüber. Zusammensetzung des Apfelsinensaftes 2155.

Farr, E. H. u. R. Wright. Das angezweifelte Vorhandensein eines mydriatischen Alkaloids in Lactuca virosa 1841; zur Verteilung der Alkaloide im Conium maculatum 1848.

Farup, P. Über die Zusammensetzung des fetten Öles von Aspidium spinulosum 1063.

Faust, Edwin S. Über das Fäulnisgift Sepsin 1175.

Faust, T. B. s. Baskerville 1809.

Fausti, G. s. Helbig 214; s. Lorenz 212.

Fawsitt, Edward Charles. Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung einiger organischer Substanzen und der Dichte ihrer Lösungen 69; über Viskosität 74; physikalisch-chemische Untersuchungen in der Amidgruppe 1194; Zersetzung des Methylcarbamids 1199.

Fayolles s. Villiers 1544.

Feder, E. Über die Einwirkung von Alkaloiden auf gewisse Oxydationsvorgänge 1838.

Fedotieff, P. P. Der Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkte der Phasenlehre 624.

Feige, A. s. Urbain 1021.

Feilitzsch, v. Über eine neue Methode der Eisenbestimmung im Grundwasser 430.

Feist, Franz. Acetylacetondioxim aus Sorbinsäure 1119.

Feld, Walter. Verfahren zur Darstellung von Baryumoxyd und Cyaniden bzw. Rhodanaten unter Benutzung von Kapseln 558; die Auswaschung des Cyans aus dem Gase 559; Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen 560; Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Cyan und Ammoniak enthaltenden Gasen 561.

Fellenberg, Th. von. Zur Kenntnis der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Mesityloxyd und Phoron 1114.

Fels, Bruno. Studien über die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie 369; Abkömmlinge der Cinchomeronsäure 1983; Abkömmlinge der Chinolinsäure 2026.

Fendler, G. Über die Zusammensetzung einiger als Margarinezusätze empfohlener Präparate 1056; Kokosfettanalyse 1057; Beitrag zur Untersuchung des Leinöls 1068; über das fette Öl der Samen von Carthamus tinctorius (Safloröl) 1072; Untersuchung des Rohkautschuks 1782; über die neueren Methoden der Kautschukuntersuchung, speziell in ihrer Anwendung auf Rohkautschuk 1782; über das Verhalten des Kautschuks gegen einige Lösungsmittel und über Rohkautschukuntersuchung 1783.

Fendler, G. u. Schlüter. Floricin, ein mit Mineralölen mischbares Produkt aus Ricinusöl 1072.

Fenton, Henry J. Horstman. Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter dem Einfluß von Radiumbromid 182; der Einfluß von Radiumstrahlen auf die atmosphärische Oxydation in Gegenwart von Eisen 190; Halbaldehyd der Mesoxalsäure 967; eine Reaktion auf Ketohexosen 1128.

Fenton, H. J. H. u. J. P. H. Millington. Eine Farbenreaktion auf Methylfurfural und seine Derivate 1876.

Ferchland, P. Einseitige Ionenwanderung und nicht parallele Wanderung von Anionen und Kationen 250.

Fernbach, A. Beobachtungen über die Zusammensetzung der Kartoffelstärke 1150.

Fernbach, A. s. Maquenne 1152.

Fernbach, A. u. J. Wolff. Neue Beobachtungen über die diastatische Bildung der Amylocellulose 1152; über enzymatische Stärkegerinnung 2134; Untersuchungen über Stärkegerinnung 2134.

Fernekes, Gustav. Wirkung von Amalgamen auf Lösungen. (Erwiderung an G. Mc. P. Smith) 91; Einwirkung von Natrium- und Kaliumamalgam auf verschiedene wässerige Lösungen 616.

Ferris, William S. s. Schreiner 638.

Ferrulli, F. s. Minunni 1867.

Fetsch, William C. s. Evans 1335.

Feuerstein, W. u. K. Brass. Kondensationsprodukte des Dioxycumaranons mit Aldehyden 1877; über Dioxycumaranon 1877; über Gallorubin 1896.

Fichter, Fr. Zur Richtigstellung 1165.

Fichter, Fr. und Max Goldhaber. Über Äthyläpfelsäure 1002.

Fichter, Fr. u. Alfred Pfister. Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren 918; zur Kenntnis der Penten- und Hexensäuren 923.
Fichter, Fr. u. Ernst Rudin. Über α-Methyl-βγ-pentensäure 922; α-Methylparaconsäure 1003.
Fichter, Fr. u. August Sulzberger. Über das Phenylbenzochinon und einige Derivate des Biphenyls 1690.
Fichter, Fr. und Adolf Willmann. Über Synthesen dialkylierter Dioxychinone durch Ringschluß 1690.
Fichter, Fr. u. Chaskel Wortsmann. Über nitrobenzylierte Acetondicarbonsäureester 1606.
Field, Chas. s. Rolfe 1144.
Filiti, Grigore A. s. Edeleanu 828.
Finckh, Karl s. Piloty 1222.
Findlay, Alexander. Gefrierpunktskurven dynamischer Isomeren: Ammoniumthiocyanat und Thiocarbamid 1199.
Finnemore, Horace s. Wade 844.
Finzi, F. s. Bruni 146.
Firbas, Richard. Zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Senföles 1236; eine Identitätsreaktion für Extractum Quebracho fluidum 1863.
Fireman, Peter. Einwirkung von Ammoniumchlorid auf gewisse Chloride 473.
Fireman, Peter u. E. G. Portner. Zersetzungsprodukte einiger Chloride 297.
Fischer, Armin. Galvanische Cadmiumüberzüge 744.
Fischer, Arthur. Elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einem Anhange über die Trisulfidmethode des Antimons 525.
Fischer, Arthur u. R. J. Boddaert. Die elektrolytische Fällung der Metalle unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten mit Berücksichtigung der wichtigeren 365.
Fischer, Carl u. Richard Wolffenstein. Über die kondensierende Wirkung des Kaliumpersulfats auf die Toluylsäuren 1598.
Fischer, Emil. Pyknometerpipette 397; Verwendung von Quarzgefäßen für Vorlesungsversuche 403; Synthese von Polypeptiden 1183; Notiz über C-Monomethylbarbitursäure 1221; Synthese von Polypeptiden. IV. Derivate des Phenylalanins 1559.
Fischer, Emil u. Emil Abderhalden. Synthese von Polypeptiden. V. Derivate des Prolins (α-Pyrrolidincarbonsäure) 1886; Notizen über Hydrolyse von Proteïnstoffen 2088.
Fischer, Emil u. Peter Bergell. Spaltung einiger Dipeptide durch Pankreasferment 2083.
Fischer, Emil u. Alfred Dilthey. Über C-Dialkylbarbitursäuren und die Ureïde der Dialkylessigsäuren 1220.
Fischer, Emil u. Otto Fischer. Über einige Derivate des Triphenylmethans 1490.
Fischer, Emil u. Ernst Koenigs. Synthese von Polypeptiden. VIII. Polypeptide und Amide der Asparaginsäure 1184.
Fischer, Emil u. Fritz Schlotterbeck. Verwandlung der Sorbinsäure in eine Aminosäure 1188.
Fischer, Emil u. Umetaro Suzuki. Synthese von Polypeptiden. VII. Derivate des Cystins 1183; Polypeptide der Diaminosäuren 1188; Synthese von Polypeptiden. III. Derivate der α-Pyrrolidincarbonsäure 1885.
Fischer, Emil u. Franz Wrede. Über die Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen 809.
Fischer, Ferd. Die Kraftquellen der Industrie Deutschlands 7.
Fischer, Franz. Die anodische Zerstäubung des Kupfers 244; Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventil- oder Drosselzelle 245; zur Kenntnis des anodischen Verhaltens von Kupfer und Aluminium 245.
Fischer, H. Über Asbestcement 581.
Fischer, Herbert s. Herz 272.
Fischer, H. W. Über Metallhydroxyde 346.
Fischer, Otto. Über Benzimidazole und Oxydationsprodukte von Orthodiaminen 1934.
Fischer, Otto s. Emil Fischer 1490.
Fischer, Otto u. Georg Schmidt. Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe 1498.
Fittig, Rudolf. Über Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte Säuren 903; über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. V. Abhandlung 986; über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren 991; Kondensation von Aldehyden und Lactonen mit zweibasischen Säuren 996.
Fittig, Rudolph und Ludwig Batt. Kondensation von Zimtaldehyd mit Bernsteinsäure 996.
Fittig, Rudolph u. Karl Bock. Kondensation von Benzaldehyd mit Itaconsäure 998.

Fittig, Rudolf, Percy Borstelmann u. Mark Lurie. Über isomere Äthylcrotonsäuren 904.
Fittig, Rudolph u. Wilhelm Dannenberg. Oxydation der Methyl- und Äthylmesaconsäure 993.
Fittig, Rudolf u. Karl Hadorff. Polymerisierung der Phenylisocrotonsäure 905.
Fittig, Rudolf u. Erich Lepère. Über innere Oxyvalerolactone 903.
Fittig, Rudolf, Harry Salomon u. Georg Wernher. Kondensation von Valerolacton mit Bernsteinsäure 1000.
Fittig, Rudolph u. Oscar Scheen. Einwirkung von Brom auf die Methylitaconsäure 994.
Fittig, Rudolph, Oscar Scheen und Jacob Kraencker. Einwirkung von Brom auf Isobutylitaconsäure 994.
Fittig, Rudolph u. August Schwärtzlin. Oxydation der Dimethylitaconsäure und Dimethylaticonsäure 992.
Fittig, Rudolf u. Johann Simon. Oxydation der Hexylitaconsäure und Hexylaticonsäure 992.
Fittig, Rudolf u. Franz Stadlmayr. Polymerisierung des Phenylbrombutyrolactons unter Bromwasserstoffabspaltung 906.
Flächer, F. Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin 1850.
Flatow, L. Über Desmotropie halogensubstituierter saurer Methylengruppen in der Diketohydrindenreihe 1671.
Flemming, H. Löslichkeit des Celluloids 1168.
Flemming, W. Zweiweghahn-Bürette 379.
Fleurent, E. Das Bleichen der Mehle 2149.
Flory, Edgar L. s. Noyes 1154.
Foá, Carlo. Die chemische Natur des Histons und der Proteïde, aus denen es gewonnen wird 2091; Untersuchungen über die Nucleoproteïde und ihre Spaltungsprodukte 2092.
Foerster, F. u. G. Cofetti. Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen 259.
Foerster, F. u. Erich Müller. Alkalichloridelektrolyse unter Zusatz von Fluorverbindungen 440.
Foerster, F. u. A. Piguet. Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwickelung 242; zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumacetats 260, 261.
Foerster, Hans s. Stollé 1944.
Foerster, Otto. Über Maercker-Bühringsche Lösung 511; Beitrag zur Bodenanalyse 573; Mangantrennung 706.
Fokin, S. Zur Frage über die Zerlegung der Fette durch Enzyme 1020.
Folin, Otto. Beitrag zur Chemie des Kreatinins und Kreatins im Harne 1212; über das von Salkowski und später von Salaskin benutzte Prinzip der Blutalkalescenzbestimmung 2102.
Fontana, A. s. Perkin 1293.
Fontana, A. u. F. M. Perkin. Elektrolytische Oxydation des Anthracens 1294.
Foote, H. W. Die Löslichkeit der Nitrate und Chloride von Kalium und Baryum 283.
Foote, H. W. u. H. S. Bristol. Die Löslichkeit der Chloride von Baryum und Quecksilber 284.
Forbes, Fred. B. Eine tragbare Ausrüstung zur Bestimmung von Kohlensäure, gelöstem Sauerstoff und Alkalität im Trinkwasser 425.
Forch, Carl. Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln 70.
Forcrand, de. Über die Möglichkeit der chemischen Reaktionen 114; über die Voraussicht chemischer Reaktionen 114; über die Superoxyde des Zinks 741.
Ford, Allen P. u. Ogden Willey. Bestimmung von Schwefel in Eisen 688.
Ford, John Simpson. Eine verbesserte Durchflußröhre für Polarimeter 114[illegible]; zur Bestimmung von Zucker und Stärke in Pflanzenstoffen 1149; Lintners lösliche Stärke und die Bestimmung der diastatischen Kraft 1152; Notiz über die Hydrolyse der Stärke durch Diastase 2125.
Forder, L. W. s. Keiser 645.
Forell, C. v. Verfahren zur Darstellung von Portlandcement durch Brennen von wassergekörnter Hochofenschlacke mit oxydierender Flamme 577; Verfahren zur Darstellung von Schlackencement 577.
Fornaro, C. s. Bruni 1182.
Forssal, Jacob s. Locke 767.
Forster, E. L. C. Bildung von Jodaten in alkalischen Jodlösungen 446.
Forster, Martin Onslow. Studien in der Camphanreihe. XIV. Isonitrosocampher 1732; Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf Campherderivate 1737.
Forster, Martin Onslow u. Herbert More Attwell. Studien in der Camphanreihe. XV. Bornylcarbimid 1715.

Forster, Martin Onslow u. Frances Mary Gore Micklethwaith. Studien in der Camphanreihe. XIII. Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf 1-Nitrocamphen 1749.
Fortner, Max. Über Benzoylfluoren und über Reten 1669.
Fortner, M. s. Bredig 433.
Fosse, R. Einwirkung einer Spur gewisser Salze und der Ätzalkalien auf Kohlensäurediphenylester 1433; Umwandlung des Diphenylcarbonsäureäthers in o-Phenoxybenzoësäure und in o-Phenoxybenzoësäure-Phenylester 1569; die Eigenschaften des Sauerstoffs im Pyrankern. Dinaphtopyranreihe. Vorläufige Mitteilung 1972; neue Dinaphtopyranphenole 1972; Untersuchungen über die Dinaphtopyranreihe 1973; Vereinigung der Dinaphtopyrylsalze mit den aromatischen Dialkylaminen 1973.
Fosse, R. u. P. Bertrand. Über ein organisches Persulfat 1973.
Fosse, R. u. A. Robyn. Über zwei neue Phenoxybenzoësäuren 1569.
Foster jr., William s. Mc Cay 522.
Fourneau, E. Über einige Aminoalkohole mit tertiären Alkoholfunktionen vom Typus $R.C(OH)(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$ 1176; Studie über die Aminoalkohole. Synthetische Ephedrine 1486.
Fowler, R. E. s. Carveth 24.
Fox, John Jacob u. John Theodore Hewitt. Studien in der Acridinreihe. Teil I. 2003.
Frabot, C. Eine Farbenreaktion des Wolframs 728; zur Reinigung des Harnes vor der Harnstoffbestimmung 1211; eine Farbenreaktion des Wolframs 1213.
Francesconi, L. u. A. Bastianini. Einige Hydroxamsäuren 899.
Francesconi, L. u. G. Bresciani. Neue praktische Methode zur Darstellung von Nitrosylchlorid 488.
Francesconi, L. u. U. Cialdea. Über gemischte organisch-anorganische Anhydride 909.
Francesconi, L. u. N. Sciacca. Die Reaktion zwischen Stickstoffdioxyd und Sauerstoff bei niederer Temperatur 489.
Francis, Francis Ernest u. Oliver Charles Minty Davis. Einwirkung von Schwefelstickstoff auf organische Substanzen 1612.
Francis, Francis Ernest u. Millicent Taylor. Die Additionsprodukte von Benzylidenanilin mit Acetessigester und Methylacetessigester 1379.
Frank, Adolf. Torfgasbetriebe für große elektrische Zentralen 548.
Frank, Albert R. Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen (unterschwefligen) Säure durch Elektrolyse 453.
Frank, Fritz. Der Vulkanisationskoëffizient 1782.
Frank, Fritz s. Marckwald 1775.
Frank, M. Verfahren zur Konservierung von Holz 1164.
Franke, Adolf u. Moritz Kohn. Die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf β-Oxyaldehyde und auf Ketonalkohole 865; über eine kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodids 1098.
Frankland, Percy Faraday u. John Harger. Stellungsisomerie und optische Aktivität. Die Methyl- und Äthylester der Di-o-, -m- und -p-nitrobenzoylweinsäure 1609.
Frankland, Percy Faraday u. Douglas Frank Twiss. Die Grignard-Reaktion in Anwendung auf Ester von Oxysäuren 1515.
Franklin, E. C. u. Hamilton P. Cady. Über die Ionengeschwindigkeit in flüssigen Ammoniaklösungen 216.
Franzek, O. J. u. Fr. X. Weigel. Darstellung von Porzellan 577.
Fraps, G. S. Bericht über die Aschenanalyse 819; Bestimmung von Sulfaten in Pflanzen 2145.
Frasch, H. A. Verfahren zur Trennung des Nickels und Kobalts voneinander und von anderen Metallen 700.
Fraunberger, F. s. Muthmann 246.
Frazer, J. C. W. s. Morse 209.
Frébault, A. u. J. Aloy. Beitrag zur Kenntnis der Pikraminsäure (Dinitroaminophenol) 1440.
Fresenius, H. Über Salpeteranalyse 629.
Fresenius, W. Die Darstellung der Analysenergebnisse 356; Nachweis fremder Zumischungen im Portlandcement 582.
Freund, Martin. Über eine eigenartige Zerstörung von Wasserleitungsröhren 695; zur Kenntnis des Cytisins 1849; Versuche zur Herstellung von Alkaloiden der Isochinolinreihe 1859; Beitrag zur Kenntnis des Cevadins 1869; über Indolfarbstoffe 1888; Verfahren zur Darstellung solcher Verbindungen, die sich von den Pseudobasen durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Kohlenwasserstoffreste herleiten 2001; N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin 2002.

Freund, Martin u. Heinrich Beck. Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Kristallviolett 1505; über eine Reihe neuer von Dihydroberberin sich herleitender Basen 1842; zur Kenntnis des Papaverins 1862; Verhalten des N-Methyltetrahydroisochinolins gegen Chromsäure 2009.

Freundler, P. Eine Abänderung der Pastillenpresse 396; über Acylierung in Gegenwart von Pyridin. I. Benzoylierung in Gegenwart von Pyridin 810; II. Anwendung des Pyridins zur Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Amidoderivate 810; Isomerie von Dibenzanilid 1419; Nachweis des Anthranilsäure-Methylesters und über einige seiner Derivate 1548; Umwandlung der Azokörper mit orthosubstituierter Alkoholgruppe in Indazylderivate 1924; über die Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols. Allgemeine Bemerkungen über die Bildung der Indazylderivate 1925; über einige Indazylderivate 1926; die alkalische Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols 1928; Untersuchungen über Azoverbindungen. Reduktion von Acetalen und Nitrobenzoësäuren 2045, 2046; allgemeine Bemerkungen über die Reduktion der Nitroderivate in alkalischer Lösung 2046.

Freundlich, Herbert s. Emslander 107.

Frey, Burkhard s. Ullmann 1621.

Fricke, E. Wasserentnahme aus tiefen Gewässern 425.

Fricke, L. Fluorbestimmung in der Martinschlacke 688; Schwefelbestimmung im Roheisen und Stahl durch Titration mit Jod und Thiosulfatlösung 689.

Friedel, G. Calciumaluminat 667.

Friedemann, U. s. Neißer 113.

Friedenthal, Hans. Die Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren 369; Reaktionsbestimmung in tierischen Flüssigkeiten 2158.

Friedenthal, Hans s. Auerbach 1208.

Friederich, L., Ed. Mallet u. Ph. A. Guye. Die gleichzeitige Darstellung von Alkalichloraten und Zinkchlorid nach dem Verfahren von K. J. Bayer 742.

Friedheim, C. Über die Trennung des Arsens von anderen Elementen 515; Bestimmung von Kieselsäure bei Gegenwart von Wolframsäure 570.

Friedländer, P. s. Cohn 1376.

Friedländer, P. u. F. Mauthner. Zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe 2014.

Friedländer, P. u. G. Schick. Über einige neue Anthracenfarbstoffe 1703.

Friedmann, E. Zur Kenntnis des Adrenalins (Suprarenins) 2163.

Friedmann, Walter. Derivate der Dimethylaticonsäure 987.

Friedrich, K. Über die Bestimmung von Silber im Zink und den Silbergehalt mehrerer Zinksorten des Handels 740.

Friedrich, Ottomar. Verfahren zur Gewinnung von reinerem Rübenzuckersaft 1141.

Friedrichs, Gustav s. Tafel 943.

Friend, John Albert Newton. Die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Kaliumpersulfat mittels Kaliumpermanganat 434; über den Einfluß von Kaliumpersulfat auf die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd 434.

Friend, John Albert Newton s. Price 464.

Fries, K. Über die Einwirkung von Brom auf die halogenwasserstoffsauren Salze der aromatischen Amine 1363.

Fries, K. s. Zincke 1470.

Frießner, A. Elektrolytische Oxydation der schwefligsauren Salze und über die elektrochemische Bildung von Dithionat 456.

Frings, Heinrich jun. Titrierapparat für Massentitration 380.

Friswell, Richard John. Untersuchungen über einige intramolekulare und ursprünglich reversible Umwandlungen, die sich über längere Zeiten erstrecken 289; Beobachtungen an einigen kontinuierlichen intramolekularen und zuerst umkehrbaren Umlagerungen innerhalb sehr langer Zeiträume 323; verbesserter Kippscher Apparat 387.

Fritsch, R. s. Lippmann 1295.

Fritz, Ferd. Verfahren zur Verkohlung von Torf durch Erhitzen des Torfes unter Luftabschluß 543.

Fritzsche, W. s. Wallach 1743.

Frölich, O. Elektrischer, in kaltem Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen 208, 209.

Froger-Delapierre, E. Verfahren zur Darstellung von Vanillin und analogen, eine freie Phenolgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyden 1633.

Froidevaux, J. Nachweis der Alkalifluoride im Fleische und den Fleischwaren 2165.

Fromm, Emil. Über das Schicksal cyklischer Terpene und Campher im

tierischen Organismus. 5. Mitt. Über das Verhalten des Sabinols im Tierkörper 945.
Fromme, J. Über die quantitative Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao usw. 1228.
Frühling, R. Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung, zum Gebrauch im Laboratorium zusammengestellt 573.
Frumkin, J. Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen flüssigen Eisens 677.
Fry, Harry S. s. Evans 1335.
Fuchs, G. Über eine Gruppe therapeutisch wirksamer Säureamide 1195.
Fuchtbauer, Christian. Die freiwillige Erstarrung unterkühlter Flüssigkeiten 38.
Fühner, Hermann. Verhalten des Acridins im Organismus des Kaninchens 2004.
Fürstenhoff, J. A. Katalytische Darstellung gewisser organischer Aluminiumverbindungen 1253.
Fulmer, Elton. Über die Reaktion des Fettes von mit Baumwollsamenöl gefütterten Schweinen mit dem Halphenschen Reagens 1027.

Gabriel, S. Über 2-Methylpyrimidin 2018; Phtalonimid und o-Phenylendiamin 2025.
Gabriel, S. u. J. Colman. Zur Darstellung des 2,4,6-Trichlorpyrimidins 2018; zur Kenntnis des Chinazolins 2021.
Gabutti, Emilio. Nachweis von Abrastol im Weine 877; eine Unterscheidungsreaktion zwischen Chloral und Butylchloral 1096.
Gadamer, J. Über rechtsdrehendes sekundäres Butylamin 1174.
Gadamer, J. u. F. Amenomiya. Über die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ecgonin 1848.
Gadd, H. Wippell u. Sydney C. Gadd. Die Verteilung des Fettes und Strychnins in den Samen von Nux vomica 1866.
Gaede, Wolfgang. Polarisation des Voltaeffektes 229.
Gaedicke, J. Über Doppelsalze von Silber- und Natriumthiosulfat 784.
Gaertner, F. Verfahren zur Gewinnung von Strontiumcarbonat aus Strontianrückständen 651.
Gaertner, S. Zur Kenntnis der Chloralaminverbindungen 1552, 1553.
Gaeß, Franz. Verfahren zur Darstellung von 1,4-Monoformylamidonaphtol 1461.
Gahl, Willy s. Biltz 142, 454.
Gaidukov, N. Über einen braunen Algenfarbstoff (Phycophäin und Phycoxanthin) 1803.
Galeati, D. s. Padoa 84.
Galeotti, G. Über die elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen 225; Konzentration der Metallionen in eiweißhaltigen Silbernitratlösungen 2075; über die sogen. Metallverbindungen der Eiweißkörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte 2075.
Galimard, J. Über ein Albumin aus Froscheiern 2089.
Galin, A. s. Koblukow 50.
Galitzenstein, Eugen G. Über die Produkte der reduzierenden Acetylierung des Brasileïns 1802.
Galitzenstein, G. Über das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons 1802.
Gallo, G. Eine neue Tellurbestimmung auf elektrolytischem Wege 467.
Ganassini, Domenico. Beitrag zum qualitativen Nachweis der Halogene Chlor und Brom 442; über die Blausäure und ihren toxikologischen Nachweis 559; Blausäure und ihr toxikologischer Nachweis 1231.
Ganelin, S. Verfahren zur Abscheidung oder Trennung von Metallen, insonderheit Blei, Silber und Zink, aus Salzschmelzen, in welche diese Metalle in Form ihrer Oxyde eingeführt wurden 747.
Ganghofer, August s. Bülow 2065.
Gans, Ludwig Wilhelm. Pharmazeutisches Institut. Verfahren zur Abscheidung von Eiweiß aus Hefeextrakt 2095.
Ganz u. Co., Eisengießerei- und Maschinenfabriks - Aktiengesellschaft. Verfahren zum Auslaugen von Metallen aus Erzen oder anderen metallhaltigen Stoffen auf elektrolytischem Wege 341; Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen und zinkhaltigen Abfallprodukten ohne Anwendung eines Diaphragmas 735.
Gardner, D. u. D. Gerassimoff. Über die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit 269.
Gardner, Walter M. u. B. North. Die Beständigkeit eingestellter Lö-

sungen von Kaliumpermanganat und Ammoniumoxalat 376.
Garelli, Felice u. Pietro Falciola. Kryoskopische Untersuchungen über Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten 58.
Garelli, F. u. F. Gorni. Neue Fälle fester Lösungen zwischen organischen Verbindungen 96.
Garner, James B. Einige Δ_2-Keto-R-hexenderivate 1640. Einige Reaktionen des Benzoins 1655.
Garnett. Farben in Metallgläsern und Metallhäutchen 87.
Garnier, L. Nascierendes Natriumhypobromit macht nicht den gesamten Stickstoff des Harnstoffs frei 1212.
Garrett, A. E. u. R. S. Willows. Chemische Dissoziation und elektrische Leitfähigkeit 153.
Garrigon, F. Kolloidaler Zustand der Metalle in Mineralwässern; natürliche Oxydasen und ihre therapeutische Wirkung 109.
Garros, F. Plastizität von Silikaten und anderen Stoffen, Verschrumpfen, Verglühen, erdiger Geruch und Geschmack in keramischen Gegenständen 80; Färbung mit Farbstoffen, die sich von der Sulfanilsäure ableiten 1798.
Garry, H. Stanley u. H. J. Watson. Bemerkungen über Petroläther oder Benzin 821.
Garsed, William. Über Rohcocaïn 1847.
Garuti, V. s. Pelet 2015.
Gary, M. Hochofenschlacke und Portlandcement 578; Normalkalk 644.
Gasparini, O. Neue Methode zur Zerstörung der organischen Substanzen bei toxikologischen Analysen 818.
Gatecliff, J. s. Cohen 886.
Gatin-Gruzewska, Z. Molekulargewicht des Glycogens 1156; das reine Glycogen 1155; Wanderung des Glycogens unter dem Einflusse des elektrischen Stromes 1156.
Gatin-Gruzewska, Z. s. Biltz 109.
Gault, H. s. Blaise 1953.
Gauthier, D. Verbindungen der Saccharose mit einigen Metallsalzen 1140.
Gautier, Armand u. P. Clausmann. Über den Ursprung von Nährstoffen mit normalem Arsen beim Menschen 513.
Gawalowski, A. Unzulässigkeit der Seifentitration stark eisenhaltiger Brunnenwasser 429.
Geer, M. C. s. Dennis 746.
Geer, William C. Kristallisation in Systemen mit 3 Komponenten 277.
Geffcken, Gustav. Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung 266.
Geibel, W. s. Küster 367.
Geiger, Arthur s. Bodenstein 326.
Geigy, Joh. Rudolf, vorm., Anilinfarben- u. Extraktfabriken. Verfahren zur Darstellung von Monomethyldiamidodiarylmethan - ω - sulfosäuren 1364; Darstellung von orangegelben, goldgelben bis braunen basischen Farbstoffen 2025.
Geipert, R. Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen 1582.
Geisel, Emil s. Ruff 497, 638.
Geisow, H. Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden 1091.
Geitel, H. s. Elster 195, 198, 202, 385.
Gelstharp, F. Elektrolytische Darstellung der Zinnpaste 592.
Gemell, G. H. Chemische und mechanische Prüfung des Portlandcements 582.
Geuersich, Wilhelm v. s. Liebermann 331.
Gengou. Agglutination und Hämolyse der Blutkörperchen durch chemische Niederschläge 2080.
Gentzen, Wilhelm Robert u. Leonhard Roth. Verfahren zur Gewinnung von für die Spiritusfabrikation verwendbaren Maischen aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen 878.
Genvresse, P. Einwirkung von Formaldehyd auf die Sesquiterpene 1754.
Georgievics, G. v. Eine neue Formel für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe 1497.
Gerassimoff, D. s. Gardner 269.
Gerassimoff, D. G. Über die Affinität der Alkalichloride zu verschiedenen Anhydriden 297.
Gerassimoff, D. G. s. Pawlow 302.
Gerber, N. u. P. Wieske. Praktische Erfahrungen mit der Acidbutyrometrie 1042.
Gerlinger, Paul. Zur Umlagerung echter Farbbasen in Carbinolbasen und echter Farbstoffcyanide in Leukocyanide 1496.
Gernet, v. Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von oxydischen und kohlensauren Kupfererzen mittels schwefliger Säure 758.
Gernez, D. Die gelbe und rote Modifikation des Thallojodids und die Bestimmung ihres normalen gegenseitigen Umwandlungspunktes 631; über die Form, welche Thallojodid bei der Abscheidung aus einer Lösung annimmt 632.
Gesellschaft f. chem. Industrie in Basel. Darstellung von Entwickler-

farbstoffen, die ein Amidoarylacidyl- bzw. Amidoarylamidoacidylradikal enthalten 2050; Darstellung von substantiven Monoazofarbstoffen aus Acet-p-amidophenyloxynaphtylharnstoffmonosulfosäure und von blauen Monoazofarbstoffen aus Diamidokresoläthern 2050; Darstellung blauer Monoazofarbstoffe aus Diamidochlorphenoläthern 2051; Darstellung von Baumwolle direkt bläulich olivgrün bis olivgelbbraun färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen 2013.

Gesellschaft zur Verwertung der Boleyschen wasserlöslichen Mineralöle u. Kohlenwasserstoffe. Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender wasserlöslicher ätherischer Öle 1791; Verfahren zur Herstellung leicht und haltbar emulgierender Harzöle 1792.

Gessard, C. Über die durch die Wirkung der Tyrosinase aufeinander folgenden Farbreaktionen 2129; das Pigment der Nebennieren 2164.

Getman, Frederick H. s. Jones 64, 65.

Gibbs, H. D. Über den Gebrauch von Bunsenbrennern und über einen Verbrennungsapparat ohne städtisches Gas 390.

Gibello s. Seyewetz 1088, 1089, 1121.

Gibson, Robert Banks. Bestimmung von Stickstoff nach der Kjeldahlmethode 476.

Giemsa, G. Neuer und einfacher Schnellfiltrierapparat 401; über den Schmelzpunkt des Glycuronsäuresemicarbazons 946.

Gies, William J. s. Posner 2104, 2105; s. Seifert 2105.

Giese, G. Praktische Erläuterungen zur Prüfung des Lebertrans 1030; die Diazoreaktion 1215.

Giese, Wilhelm s. Biltz 1484.

Giesel, F. Bemerkung zu der Arbeit von K. A. Hofmann, L. Gonder u. V. Wölfl: Über induzierte Radioaktivität 192; über Actiniumemanation 195; über Emanium 196; über den Emanationskörper (Emanium) 196.

Gießler, H. u. H. Bauer. Verfahren zur Darstellung von nichtätzenden, aktiven Sauerstoff entwickelnden Seifen 1074.

Gifford, J. W. u. W. A. Shenstone. Die optischen Eigenschaften der glasigen Kieselsäure 568.

Gigli, F. Über eine lösliche Saccharinverbindung 1544.

Gilchrist, Lachlan. Elektrolyse saurer Anilinlösungen 261.

Gill, Augustus H. u. Stephan N. Mason. Nachweis von Mineralöl in destillierten Fettoleïnen 1063.

Gilli, E. s. Ullmann 1286.

Gillot, H. Eigenschaften von Mischungen, Schmelzpunkt einiger Zuckermischungen 85.

Gimel, Gilbert s. Alliot 2121.

Gin, G. Verfahren zur Darstellung von Ferrophosphor aus Kalkphosphat 499; Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadin und dessen Legierungen 532; Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium 659; Verfahren zur Darstellung von Eisenmengen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien 678; Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus den bei der Behandlung von oxydierten Kupfererzen mit einer Lösung von schwefliger Säure entstandenen Lösungen 758.

Giolitti, F. Quantitative Bestimmung des Urans 731; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloral 1096; dilatometrische Messungen an tautomeren Substanzen 1117.

Girard, Joseph. Über einige Kupfersalze und die Färbung metallischer Oberflächen mit Hilfe von Hyposulfitdoppelsalzen 766.

Girard, J. de u. A. de Saporta. Über die Verwendung von Hydrazinsulfat bei gasometrischen Analysen 382.

Giron, H. Über die Verbrennung des Schwefels in der calorimetrischen Bombe 449.

Girsewald, C. v. s. Treadwell 769.

Giuffrida, G. u. A. Chimienti. Einwirkung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure auf p-Amidophenole 1454.

Giusti, G. Beitrag zum Nachweis von Blei in irdenem, glasiertem Geschirr 751.

Givaudan, Léon s. Barge 1351.

Gladhill, James W. Untersuchung von Handelspfeffer 2156.

Gläßner, Karl. Über menschliches Pankreassekret 2137.

Glasenapp, M. Theorie der Kalksandsteinerhärtung 584; weitere Untersuchungen über Kalksandsteine 584.

Glasmann, B. Über die Trennung des Vanadins von Aluminium und Eisen 532; über eine oxydimetrische Bestimmung von Chrom und Eisen nebeneinander 713; über eine jodometrische Bestimmung des Urans 731; volumetrische Methode der Bestim-

mung von p-Nitrotoluol im rohen Nitrotoluol 1341.
Glatzel, C. Saug- und Filtrierapparat mit in den konischen Flaschenhals eingeschliffenem Siebtrichter 402.
Glawe, A. s. Liebermann 1503, 1660, 1857.
Gliovici, G. Filtrierstativ 402.
Glogau, Arthur. Konstitution der Phtalonmethylestersäure 1606.
Glücksmann, C. Formaldehyd als analytisches Reagens 1093; zur quantitativen Gerbstoffbestimmung 1826; zur Kenntnis und Wertbestimmung des Tannins 1605.
Gmo-Salazar s. Bierry 2124.
Gnehm, R. Über einige Amido- und Amidooxydiphenylamine 1383, 1384; Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu chargierter Seide. (In Gemeinschaft mit W. Dürsteler) 1814.
Gnehm, Robert s. Graebe 1604.
Gnehm, R. und F. Kaufler. Neue Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd 856; zur Kenntnis des Immedialreinblaus 2015.
Gockel, Albert. Über die in Thermalquellen enthaltene radioaktive Emanation 200; radioaktive Emanationen in der Atmosphäre 202.
Godchot, M. Tetra- und Oktohydroanthracen 1268.
Godefroy, L. s. Varenne 857.
Godlewski, M. T. Über die Dissoziation der Elektrolyte in alkoholischen Lösungen 221.
Goebel, J. B. Genauere Zustandsgleichung der Gase 21, 22.
Goecke, Emil. Notiz über die Elektrolyse des Tetraäthylammoniumjodids 1174.
Göckel, H. Über Justierung, Definition und Prüfung chemischer Meßgeräte mit besonderer Berücksichtigung der Gasanalyse und Gasvolumetrie 378.
Göller, Fr. Heliotropinhaltige Vanille 1634.
Goetze, R. Verfahren zur Darstellung versandfähiger in Bleischwammplatten umgewandelter und daraus durch Formation wieder zu erhaltender positiver Polelektroden 240.
Gogitidse, S. Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch 1030.
Goguelia, G. s. Cantoni 654.
Goldberg, A. Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern bzw. aus verunreinigtem Kesseldampf (Brucit, dichtes Zinkoxyd, Stein und Schlamm aus ebendemselben Kessel) und die Veränderung von zur Speisung verwendeten natürlichen Wässern im Dampfkessel 420.
Goldberg, E. Verfahren zur Darstellung von galvanischen Zink- oder zinkhaltigen Niederschlägen mittels der Elektrolyse 736.
Goldberg, Irma. Über eine neue Darstellungsweise von Alphylthiosalicylsäuren 1569.
Goldhaber, Max s. Fichter 1002.
Goldhammer, D. A. Die Natur der flüssigen Luft 409.
Goldmann, F. Kritische Bemerkungen zu einer volumetrischen Harnzuckerbestimmung (nach Berendt) 1210.
Goldschmidt, Carl. Über eine Bereitung von Zinnstaub 592; Reaktionen mit Formaldehyd 1092; über die Bereitung von Mono- und Dimethylanilin 1379; über Cantharidin 1836.
Goldschmidt, E. s. Cohen 592, 593.
Goldschmidt, Franz. Zur Theorie der Verseifung 319, 1023; zur Analyse der Kokos- und Kernölseifen 1075; Spaltung der Seifen 1076.
Goldschmidt, Heinrich. Der Rutenburg-Prozeß 674; über die isomeren m-Nitrobenzaldoxime 1619.
Goldschmidt, Heinrich u. Kristian Ingebrechten. Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre 315.
Goldschmidt, Heinrich u. Halfdan Larsen. Über die katalytische Wirkung von Metallchloriden 324.
Goldschmiedt, Guido u. Alfred Lipschitz. Über isomere o-Ketonsäureester 1585.
Goldstein, E. Über diskontinuierliche Leuchtspektra fester organischer Körper 135; über die Emissionsspektra aromatischer Verbindungen 136; über Sauerstoffentziehung durch Platin 796.
Gollnitz, Friedrich. Zur Kenntnis der aromatischen $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone 1110.
Golubew, P. Über die kristallinischen Produkte des ätherischen Öles der sibirischen Fichte 1765.
Gomberg, M. Über Triphenylmethyl. VIII. Mitteilung 1304.
Gomberg, M. s. Tousley 1302.
Gomberg, M. u. H. Cone. Über Triphenylmethyl. IX. u. X. Mitteilung 1306.
Gonder, L. s. Hofmann 191.
Gonder, K. L. s. Hofmann 530, 1199.
Gonnermann, M. Hemmender Einfluß fremder Moleküle bei der Wirkung der Histozyme und Fermente

auf Amide und Glucoside 2111; Fermente oder Fermentgemische? 2111; über Rübeninvertase 2116.
Gooch, F. A. u. R. W. Curtis. Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure 535.
Gooch, F. A. u. F. M. Mc Clenahan. Das Verhalten typischer wasserhaltiger Chloride beim Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure 439.
Goodson, Ethel Elizabeth s. Dawson 347.
Goodwin, W. s. Maquenne 1123, 1149.
Goodwin, W. u. B. Tollens. Über die Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids 1876.
Gordon, Dora s. Höber 107.
Gorkow, Richard s. Ahrens 1980.
Gornall, Frank Howarth s. Power 1064, 1065, 1066, 1830.
Gorni, F. s. Garelli 96.
Gortner, Ross A. s. Alway 1523.
Gosio, B. Zersetzung von Selensalzen durch Mikroorganismen 465; Zersetzung von Tellursalzen durch Mikroorganismen 467.
Goske, A. Ein neuer Literkolben 378.
Goßner, B. Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit 282; Beitrag zur Kristallographie der Salze von NH_4, K, Rb, Cs 629; kristallographische Untersuchung organischer Halogenverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie von Cl, Br und J 1438.
Gottlieb, B. N. Über die Zersetzung des Baryumnitrats in der Hitze 654.
Gottschalk, V. H. u. H. A. Roesler. Wirkung der Seife auf Calcium- und Magnesiumlösungen 428.
Gottschalk, W. s. Jannasch 362.
Gourmand s. Bouveault 862.
Goutal, E. Zur Analyse der mineralischen Brennstoffe 544.
Graebe, C. Die Bildung von Phenanthren aus Fluoren 1296; über die Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitrosoderivate des Naphtols 1459; Derivate des Chrysens 2007.
Graebe, C. u. Robert Gnehm jun. Über Chrysodiphensäure 1604.
Graebe, C. u. A. Oeser. Über 4,5- und 4,8-Nitrosonitro-1-naphtol 1460.
Gräfe, Edmund. Zur Schwefelbestimmung in Ölen, bituminösen Körpern, Kohlen und ähnlichen Substanzen 450; über Mischungen von Paraffin mit hochschmelzenden Stoffen 830.
Gräfenberg, L. s. van Name 262.
Grätz, L. Die strahlungsartigen Erscheinungen des Wasserstoffsuperoxyds 152.
Graetzer, O. Galvanische aus Kohle- und Zinkplatten nach Art einer Voltaschen Säule aufgebaute Batterie 238.
Graf, Louis. Verfahren zur Herstellung eines von Eiweiß- und Pektinstoffen freien Extraktes von Kaffee, Tee, Maté, Kakao, Kola, Chinarinde, Waldmeister oder dergleichen 1229; das Kaffeealkaloid Coffearin 1230.
Graff, J. Zusammensetzung einiger neuer Speisewürzen 2156.
Graham, J. C. Diffusion von Salzen in Lösung 73.
Gramont, A. de. Der Einfluß der Selbstinduktion auf die Anordnung der Linien im Siliciumspektrum und das Vorkommen derselben in den Sternspektren 134; über die charakteristischen Schwefellinien in der photographischen Spektroskopie der Mineralien 134.
Granger, A. Das Glas, seine chemische Natur und Eigenschaften 571.
Granger, Albert u. A. de Schulten. Über einige kristallisierte Kupferjodate 766.
Granger, Arnold. Über ein Cadmiumarsenid 744.
Grassi, Ugo. Diffusion eines Elektrolyten in Gegenwart eines zweiten gleichionigen Stoffes 72.
Grassi, U. s. van 't Hoff 280.
Gray, Archibald s. Mills 1159.
Gray, Arthur W. Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen elektrischen Entladung 414; Ozonisierung des Sauerstoffs in dem Siemensschen Ozongenerator 415.
Gray, Thomas. Messung hoher Temperaturen 117.
Gray, Th. s. Henderson 1292.
Gray, Thomas u. Joseph G. Robertson. Vergleichung einiger Calorimetertypen 122.
Green, Arthur George. Konstitution der Cellulose 1160, 1161; die Farbstoffe der Stilbengruppe. I. 1341.
Green, Arthur George u. Arthur George Perkin. Die Konstitution des Phenylphtaleïns 1592.
Green, Arthur George, Fred Marsden u. Fred Scholefield. Die Farbstoffe der Stilbengruppe 1341.
Grégoire, Ach. u. J. Hendrick. Zum Nachweis von Antifebrin 1421.
Grein. Über das wirksame Prinzip der Herniaria glabra 1837.
Grein, R. Reinigung von Stibium sulfuratum aurantiacum 529.
Greinacher s. Warburg 229.
Greimer, K. s. Wedekind 1713.

Grenet, Louis s. Charpy 682.
Grésil, A. Über Bäder zur Vernickelung 699.
Griesheim-Elektron, Chemische Fabrik. Verfahren zur Darstellung einer Zündmasse für Zündhölzer 499; Verfahren zur Umwandlung von Chromeisenstein in Kaliumchromat 713; Verfahren zur Reindarstellung wasserunlöslicher Aldehyde der aromatischen Reihe 1611.
Griggi, G. Neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kupfer und ihre Anwendung zur Prüfung von Kupfersulfat und von käuflichem Schwefelkupfer 762; Indicatorreaktionen bei der quantitativen Bestimmung der Glucose mit Fehlingscher Lösung 1135.
Grignard, V. Neues Verfahren der Synthese tertiärer Alkohole mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen 852; Einwirkung von Magnesium und magnesiumorganischen Verbindungen auf Bromphenetol 1437.
Grigoriew, O. s. Gromow 2113.
Grimal, Emil. Über das ätherische Öl von Artemisia herba alba (Algerien) 1762; das ätherische Öl aus dem Holz von Thuja articulata (Algerien) 1774.
Grimaldi, Siro. Über die Bestimmung der Gesamtacidität in Eiweißsubstanzen 1036; neue Verfälschung von Speiseteig 2151.
Grimbert, L. Nachweis des Urobilins im Harn 1215; das Harnindoxyl 1216.
Grindley, H. S. Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Fleisches 2165.
Grob, A. s. Werner 1297.
Grober, Jul. A. Bindung des Pepsins an Salzsäure, untersucht am Harnpepsin 2135.
Gröger, Max. Über die Chromate von Zink und Cadmium 715.
Gromow, T. u. O. Grigoriew. Die Arbeit der Zymase und der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen unter verschiedenen Verhältnissen 2113.
Gronswald u. Stommel. Verfahren zur Herstellung benzin- und fettlöslicher Farbstoffe 1796.
Groschuff, E. Saure Nitrate 492; Studien über die Löslichkeit der Salze. XIII. 492.
Gross, Th. Kühlvorrichtung für elektrische Widerstände, die durch ein veränderliches Quecksilberniveau geregelt werden 208.
Grossmann, Hermann. Berichtigung 145; über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen 351; über einige Doppelverbindungen des Pyridins mit Nitraten zweiwertiger Metalle 351; über einige Doppelverbindungen des Rubidiums und des zweiwertigen Quecksilbers 777; Berichtigung 1001; Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen 1235; einige Verbindungen des Pyridins mit Nitraten zweiwertiger Metalle 1974.
Grossmann, Hermann u. Hans Krämer. Über einige Komplexverbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren 730.
Grossmann, Hermann u. Heinrich Pötter. Über den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch aktiver Verbindungen 144, 1001.
Grossmanns Cyanide Patents Syndicate. Verfahren zur Darstellung von Blausäure bzw. Cyaniden aus Ferrocyaniden 560.
Grosvenor jun., W. M. Analyse des käuflichen essigsauren Salzes 912.
Groth, Paul. Kristallstruktur und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution 80.
Groyen, C. Verfahren zur Darstellung künstlicher Steine aus Magnesia, Salzsäure und Füllstoffen 638.
Grueber, v. u. Ullmann. Bericht der Internationalen Kommission für die Analyse der Kunstdünger und Futtermittel 509.
Grün, Ad. s. Werner 705.
Grünauer, Siegfried. Darstellung von reinem geschmolzenem Zinkchlorid und seine Elektrolyse 741.
Grüne, H. Über phosphoreszierendes Zinksulfid 743.
Grüneisen, E. s. Kohlrausch 213.
Grünhut, L. Über das Verhalten des Borax zu Kohlensäure 655.
Grüss, J. Untersuchungen über die Atmung und Atmungsenzyme der Hefe 2118.
Grüters, Fritz. Die letzten Abbauprodukte der Stärke bei der Hydrolyse mit Oxalsäure, unter besonderer Berücksichtigung der Dierssenschen (Lintnerschen) Isomaltose 1153.
Grüters, M. s. Küster 367.
Grunmach, Leo. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichtes von verflüssigtem Stickstoffoxydul 39; Einfluß der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure-Wassermischungen 76.
Gruszkiewicz, J. Neues Gasvolumeter 383.

Guareschi, Icilio. Bemerkungen und Versuche über die Wiedererlangung und Wiederherstellung der bei der Feuersbrunst der Nationalbibliothek in Turin beschädigten Codices 801; Umwandlung der Amide in die entsprechenden primären Alkohole 851; Umwandlung der β-Aminoamide in β-Ketonamide 1562.

Guarini, E. Keimfreie Milch durch Elektrizität 1034.

Gudemann, Edward. Nahrungsmittel aus Getreide 2148.

Guébhard, Adrien. Versuch der Darstellung des Gesetzes der photographischen Entwickelung in Funktion ihrer Dauer 169.

Guédras, Marcel P. S. Anwendung des Calciumcarbids als Explosionsmittel bei den Sprengarbeiten 649.

Gümbel, Theodor. Verteilung des Stickstoffs im Eiweißmolekül 2078.

Guérin, G. Über einen unterscheidenden Charakter von Kobalt- und Nickelsalzen 702.

Guertler, W. Entglasung 83; Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid 83; über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluß 654; über die Sauerstoffentwickelung aus dem Cuprimetaborat 771.

Guertler, W. u. G. Tammann. Legierungen des Kobalts und Nickels 89.

Guggenheimer, Siegfr. Über die Ionisation bei der Ozonbildung 416.

Guglielmetti, José G. u. Victor Copetti. Bestimmung des Glycerins im Wein 874.

Guigues, P. Nachweis des Chinins vermittelst der J. J. Andréschen Reaktion 1845.

Guillaume. Über die Beziehung zwischen dem Liter und dem Cubikdecimeter 378.

Guillemard, H. Äthylcarbylamindibromid 1234.

Guillemin, A. Über Osmose 49.

Guillet, Léon. Neue Untersuchungen über die Cementation der gewöhnlichen und spezieller Stahlsorten 682; über die Konstitution und die Eigenschaften von Vanadiumstahl 684; Eigenschaften von Chromstahlen 685; neue Untersuchungen über Vanadiumstahl 685; Eigenschaften und Konstitution der Molybdänstahle 686; Konstitution und Eigenschaften der Wolframstahle 686.

Guillot, L. s. Vizern 519.

Guinchant u. Chrétien. Kryoskopische Studien von Lösungen in Schwefelantimon 59; allotrope Zustände des Schwefelantimons 527; Bildungswärme von Antimontrisulfiden 528.

Gulden, Paul. Die Analysen der Gerbstoffe 1825.

Guldensteeden-Egeling, C. Die Aufnahme von Blei durch Wasser 432.

Gulewitsch, Wl. Über eine zwischen Aluminium, Quecksilberchlorid und Benzol verlaufende Reaktion 1274.

Gumlich, Otto s. Curtius 1538.

Guntz, A. Über die elektrischen Widerstandsöfen 209.

Gurwitsch, L. Über den gegenwärtigen Stand der elektrolytischen Behandlung der Zuckerfabrikationsprodukte 1142; Versuch zur elektrolytischen Behandlung der Melasse 1142.

Gutbier, A. Kolloidales Tellur 466; Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quantitativen Bestimmung von Selen und Tellur 466; quantitative Bestimmung des Tellurs 467; Notiz, betreffend eine Reaktion des Ferrocyankaliums 562; über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot 692.

Gutbier, A. u. G. Brunner. Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons als Trisulfid und als Tetroxyd 525.

Gutbier, A. u. F. Flury. Berichtigung 466.

Gutbier, A. u. J. Lohmann. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure. I. Lichtempfindlichkeit des Schwefelselens 465.

Gutbier, A., G. Metzner u. J. Lohmann. Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens 465.

Gutbier, A. u. F. Resenscheck. Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellur 466; Untersuchungen über das Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse und über eine neue Modifikation des kolloidalen Tellurs 466; jodometrische Bestimmung der Tellursäure 467; über das flüssige Hydrosol des Goldes 789.

Gutbier, A. u. W. Wagenknecht. Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd: Ein neues Verfahren zur Darstellung der Tellursäure 466.

Gutmann, Leo s. Stollé 1943, 1949.

Guttmann, Oscar. Das älteste Dokument zur Geschichte des Schießpulvers 494.

Guttmann, Oscar s. Stock 326, 327, 526.
Guye s. Homfray 40.
Guye, Ch. Eug. Die modernen Hypothesen über die elektrische Konstitution der Materie, Kathodenstrahlen und radioaktive Stoffe 180.
Guye, Ph. A. Genaue Molekulargewichtsbestimmung permanenter Gase; Atomgewichte von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff 25.
Guye, P. A. s. Tardy 256.
Guye, Ph. A. s. Friederich 742.
Guye, Ph. A. u. St. Bogdan. Atomgewicht des Stickstoffs. Analyse durch Wägung des Stickoxyduls 470.
Guye, Ph. A. u. Ed. Mallet. Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff und der wahrscheinlichste Wert eines Atomverhältnisses 25.
Guye, Philippe A. und Alexander Pintza. Dichte des Stickoxyduls und Atomgewicht des Stickstoffs 470.
Guyot u. Stoehling. Über einige Derivate des Tetramethyldiamidophenyloxanthranols 1659.
Guyot, A. s. Haller 1269, 1294, 1693.
Guyot, A. u. A. Haller. Über das Kondensationsprodukt von o-Nitrobenzaldehyd mit Phenol in Gegenwart von Salzsäure 1617.
Gyr, Joseph s. Bistrzycki 1301, 1491, 1492.

Haarmann, Wilhelm s. Harries 920.
Haarmann u. Reimer. Verfahren zur Darstellung von vier isomeren Methyljononen 1114; Verfahren zur Darstellung eines wohlriechenden Sesquiterpenalkohols 1745; Verfahren zur Darstellung synthetischer Blumengerüche 1746.
Haas. Einiges über das chemische Verhalten von hochprozentigem Ferrosilicium 684.
Haas, Karl s. Küster 2098.
Haas, W. R. Tromp de s. Jong 1072, 1775.
Haase, F. u. R. Wolffenstein. Zur Kenntnis der Hydroxylamine 1989.
Haber, F. Über den einleitenden Unterricht in der Chemie an Hochschulen 7; Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension 14; über die kleinen Konzentrationen 15; zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen 307.
Haber, F. s. Bredig 26.
Haber, F. u. L. Bruner. Das Kohlenelement, eine Knallgaskette 237.
Haber, F. u. G. van Oordt. Über Berylliumverbindungen. I. Über Berylliumhydroxyd 634; II. Darstellung reinen Berylliumhydroxyds 635.
Haber, F. u. F. Richardt. Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen 118.
Haber, F. u. R. Russ. Über die elektrische Reduktion 243.
Haber, F. u. H. Schwenke. Über die elektrochemische Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases 572.
Haber, F. u. St. Tolloczko. Über die Reduktion der gebundenen, festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen 252.
Habermann, J. Ein Vorlesungsexperiment zur Demonstration der Abscheidung von Schwefel bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff 406.
Hackford, John Edward s. Sand 516; s. Trotman 391, 2106.
Hadfield, R. A. Darstellung magnetischer Legierungen aus nicht magnetischen Metallen 91.
Hadorff, Karl s. Fittig 905.
Hähnle, O. s. Auwers 1375.
Haensel, Heinrich. Ätherische Öle 1759, 1760.
Haeussermann, C. Zur Kenntnis der Nitrocellulose 1168.
Hafner, August s. Kreis 1011.
Hafner, B. Einige Beiträge zur Kenntnis des Invertins 2114.
Haga, Tamemasa. Peroxylaminsulfonate und Hydroxylamintrisulfonate (Sulfazilate und Metasulfazilate von Frémy) 482.
Haga, T. u. R. Majima. Über einige Anhydrobasen aus Diaminen der Fettreihe 2021.
Hahn, O. Nachtrag zu der Untersuchung des Gleichgewichts $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 291.
Hall, A. s. Wolff 1947.
Hall, Alfred Daniell. Die mechanische Bodenanalyse und die Zusammensetzung der daraus erhaltenen Fraktionen 573.
Hall, Edwin H. van der Waals Größe *a* im Alkohol und Äther 30.
Hall, Roy D. Beobachtungen an Metallsäuren 536.
Haller, A. Neue Synthesen mit Hilfe von Molekülen, welche die Methylengruppe in Verbindung mit einem oder zwei negativen Radikalen enthalten. Einwirkung von Epichlorhydrin und

Epibromhydrin auf die Natriumverbindungen der Benzoylessigester und des Cyancamphers 1578; über eine neue Bereitungsweise von Alkyl- und Alkylidenderivaten cyklischer Ketone. Verwendung zur Darstellung von Alkylmenthonen 1726.

Haller, A. s. Guyot 1617.

Haller, A. u. A. Guyot. Synthesen in der Anthracenreihe. II. Teil. Das γ-Triphenyldihydroanthracen und seine Derivate 1269; über das symmetrische γ-Diphenylanthracen und Dihydro-γ-diphenylanthracen 1294; Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Anthrachinon. Dihydrür vom symmetrischen γ-dihydroxylierten, γ-diphenylierten Anthracen 1693.

Haller, A. u. F. Marck. Beeinflussung des Drehungsvermögens aktiver Moleküle durch ihre Kombination mit ungesättigten Radikalen. Alkyläther des Borneols, Menthols, β-Methylcyklohexanols und des Linalools 145; Kondensation des Glycolbromacetins mit Acetessigestern und Acetondicarbonsäureestern 959; über neue Synthesen mittels Molekülen, welche die mit einem oder zwei negativen Radikalen verbundene Methylengruppe enthalten. II. Einwirkung des Epichlorhydrins auf die Natriumacetondicarbonsäureester 970.

Haller, A. u. P. Th. Muller. Konstitution der Natriumsalze gewisser Methen- und Methinsäuren. Cyanessigester, Acylcyanessigester, Malonsäureester und Cyanmalonsäureester, Malonitril, Cyancampher 1190; refraktometrische Untersuchungen in bezug auf die Konstitution einiger Cyanmethinsäuren 1190.

Haller, R. Anwendungsarten der Viscose im Zeugdruck 1811.

Hallopeau, L. A. Einwirkung von Zink auf die Natriumwolframate 729.

Hamburger, H. J. Konzentrationsangabe von Lösungen 70.

Hammarsten, Olaf. Darstellung kristallisierter Taurocholsäure 1080; über die Gallen einiger Polartiere. II. Galle des Moschusochsen 2161.

Hamonet, J. L. Synthesen in der Pentamethylenreihe: Diamylin des Pentandiols, Dibrompentan-1,5 und Dijodpentan-1,5 866; Synthese des Pentamethylenglycols, des Pimelinsäurenitrils und der Pimelinsäure 866; Darstellung der Äther mit Hilfe der Magnesiumverbindungen und der halogensubstituierten Methyläther 884; Halogenäther $RO(CH_2)^nX$, ihre Magnesiumverbindungen, $RO(CH_2)^nMgX$ und neue Synthesen in der Reihe des Tetramethylens 885.

Hampel, W. Dampfdichtebestimmung durch Druckvermehrung und ihre Genauigkeitsgrenzen im Verhältnis zu den bekannten Methoden 23.

Hamy, Maurice. Das Spektrum des Zinks 737.

Hanamann, F. s. Just 724.

Hanfland, Fritz. Automatischer Vakuumregulator 386.

Hann, Archie Cecil Osborn u. Arthur Lapworth. Optisch aktive Ester von β-Keton- und β-Aldehydsäuren. IV. Kondensation von Aldehyden mit Acetessigsäurementhylester 960; Additionsverbindungen von ungesättigten cyklischen Ketonen mit Cyanwasserstoff 1642; Reaktionen, die auf der Addition von CNH an Kohlenstoffverbindungen beruhen. Teil IV. Addition von Cyanwasserstoff an Benzylidenacetophenon 1660.

Hannay, James Ballantyne. Notiz über die höheren Glyceride 1025.

Hanne, R. Die Acidität der Kuhmilch 1036.

Hanriot. Über kolloidales Silber 780; über das kolloidale Gold 789.

Hansa, Chemische Werke. Verfahren zur Darstellung von Lösungen sonst unlöslicher oder schwer löslicher Antiseptica 1093.

Hansen, Fr. C. C. Der Gefrierpunkt des Nitrobenzols 1336.

Hanson, Edward Kenneth s. Morrel 921, 974.

Hantzsch, A. Notiz über amphotere Elektrolyte und speziell über Kakodylsäure 293; Berichtigungen zu Herrn von Zawidskis Arbeit über Kakodylsäure 295; über Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen 316; über die Natur der Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen 1496; zur Isomerie der Diazotate 2029; Erklärung 2029.

Hantzsch, A. u. M. Wolvekamp. Konstitution der sogenannten Dithiocyansäure und Persulfocyansäure 1236.

Hanuš, Jos. Zur Kenntnis verschiedener Arten von Zimt 2156.

Happel, Hans. Bemerkungen zum Gesetz der korrespondierenden Zustände und zur Zustandsgleichung 31.

Harden, Arthur und William John Young. Gärversuche mit Preßsaft aus obergäriger Hefe 2120.

Hardwick, W. Roscoe. Die Herstellung von Schwefelsäure aus arsenhaltigen Pyriten 459.

Hardy, W. B. u. E. G. Willcock. Die oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an der Zersetzung des Jodoforms 190.

Harger, John s. Frankland 1609.

Harker, J. A. Über Hoch-Temperaturnormalen (High Temperature Standards) des physikalischen Nationallaboratoriums. Ein Beitrag zur Vergleichung von Platinthermometern, Thermoelementen mit dem Gasthermometer 114.

Harms, F. Über die Ursache der Leitfähigkeit von Phosphorluft 498.

Harmsen, Ernst. Zur Toxikologie des Fliegenschwammes 2156.

Harperath, J. Argentinisches Petroleum 825.

Harpf, August. Autoxydation des Schwefels 450; der Idrianer Schüttofen und seine Verwendung zur Verhüttung von Quecksilbererzen 772.

Harries, C. Über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation. Ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoffs 417; zur Kenntnis der Reaktionen ungesättigter Ketone 1105; über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation. Ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoffs 1282; zur Kenntnis der Kautschukarten. Untersuchung von Latexarten in Sizilien 1778; über den Abbau des Parakautschuks mittels Ozon 1779.

Harries, C. u. Wilhelm Haarmann. Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester 920.

Harries, C. u. A. S. de Osa. Über Ozonide von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen 1283.

Harries, C. u. Paul Reichard. Eine neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde 1188.

Harries, C. u. Louis Roy. Über Umwandlungsprodukte des Pulegonhydroxylamins 1743.

Harries, C. u. A. Straehler. Zur Kenntnis der Santonsäure 1589.

Harries, C. u. R. Weil. Über 2,6-Dimethylheptadiën-2,5-diozonid 841.

Harries, C. u. Valentin Weiß. Über das Ozobenzol 1275.

Harris, Isaak F. s. Osborne 2077, 2089, 2090.

Harrison, J. Bristowe P. Analyse von kondensierter Milch 1037.

Hart, E. B. s. Patten 1244; s. van Slyke 1035, 1057, 1058.

Hart, F. Einwirkung von Essigsäure auf Portlandcement und Hochofenschlacke 583; zur Chemie des Portlandcementes 584.

Hartl, F. s. Vanino 109.

Hartl jun., Karl. Verfahren zur Überführung von Ölsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Schwefelsäure 925.

Hartley s. Berkeley 46.

Hartley, Percival u. Julius Berend Cohen. Die Nitrierungsprodukte der isomeren Dichlorbenzole 1337.

Hartley, W. J. s. Burton 677.

Hartley, Walter Noel. Das Absorptionsspektrum von p-Nitrosodimethylanilin 1381; das dem Chlorophyll gewöhnlich zugeschriebene Spektrum und seine Beziehung zu dem Spektrum lebender grüner Gewebe 1800.

Hartmann, E. u. F. Benker. Das Meyersche Tangentialsystem für Schwefelsäurefabrikation 458.

Hartmann, J. Das Spektrum des Emaniumlichtes 196.

Hartwich, C. u. M. Winckel. Vorkommen von Phloroglucin in Pflanzen 1479.

Harvey, Alfred William. Bemerkung über Phenyldimethylallylammoniumverbindungen 1358.

Harvey, T. F. Die Bestimmung der Jodzahl im Terpentinöl 1772.

Hasenbäumer, J. Ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Kalis in Böden, Kaliaschen und ähnlichen Verbindungen 627.

Hassak, Karl. Galalith und Celluloid 2089.

Hassel, K. s. Dittrich 362.

Hassler, F. Die Katalyse und ihre Anwendung in der Technik 308.

Hatmaker, James Robinson. Verfahren zum Trocknen und Konservieren der Milch 1034.

Hatschek, Ernest P. s. Clowes 810.

Hauke, Rudolph. Studie zur Opiumuntersuchung 1852.

Haupt. Nachweis des Specksteinpulvers im Reis 2152.

Hauser, Otto. Über basisches Zirkonsulfat 589.

Hauser, O. u. L. Vanino. Über das Wismuttetroxyd 531.

Hausmann, Joachim. Über Niederschlagsbildungen in Gallerten 112.

Hausmann, Max s. Heffter 2076.

Hausmann, Walther. Zur Kenntnis des biologischen Arsennachweises 2159.

Hayek, H. von. Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide 563.

Heath, George L. Die elektrolytische Probe von Kupfer, welches Arsen, Antimon, Selen und Tellur enthält 761.
Hébert, Alex. s. Charabot 1754, 2145, 2146.
Hechler, Willy. Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässeriger Lösungen unter 0° 210.
Heckel, Eduard u. Fr. Schlagdenhauffen. Über ein Copalharz und ein neues Kino, von denen das erstere aus den Früchten, das zweite aus der Rinde von Dipteryx odorata Willd. gewonnen wird 1823.
Heen, P. de. Neue Auffassung des absoluten Nullpunktes 8; neue Auffassung des chemischen Atoms 9.
Heermann, L. Alkalinität der Seifen 1077.
Heermann, P. Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. VI. Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung 99, 1808; zur Analyse und Beurteilung des Natronwasserglases 625; über die Bestimmung geringer Mengen Ätznatron und Soda in Seifen 1075; Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. IV. Die zinnökonomische Frage und die repetierte Zinnbeizung 1807; V. Basizität, Basizitätszahl und ihre Rolle bei der primären Metallbeizung 1807; Richtigstellung des Knapsteinschen Einwandes gegen meine Arbeit: Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung 1809.
Heffter, A. Zerlegung des Jodkaliums durch Fette 1013; Wirkung des Schwefels auf Eiweißkörper. Nach gemeinsam mit Max Hausmann ausgeführten Versuchen 2076.
Hegland, J. M. A. Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn 1211.
Heidenhain, Martin. Über die Nilblaubase als Reagens auf die Kohlensäure der Luft und über die Einwirkung der Farbsäuren auf Cellulose, Alkohol und Aceton, mit Beiträgen zur Theorie der histologischen Färbungen 100, 1798.
Heikel, Gunnar. Über die Birotation der Galactose 1136.
Heil, A. Galvanisches Element 238; Verfahren zur Darstellung feinster Glühfäden aus Osmium 795.
Heilmann, S. s. Klages 1290.
Heimbrodt, Fr. Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration, bestimmt mit Hilfe gekrümmter Lichtstrahlen 71.
Heimbucher, Chr. s. Ley 775.
Heine, O. s. Hofmann 562.
Heine u. Co. Verfahren zur Gewinnung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ aus Petitgrainöl 863; Verfahren zur Herstellung künstlicher Blumengerüche 1723.
Heinemann, Felix. Einwirkung des Dicyans auf Benzoylessigester 1192.
Heinisch, Wilhelm u. Julius Zellner. Zur Chemie des Fliegenpilzes 2156.
Hekma, E. Umwandlung des Trypsinogens in Trypsin 2137.
Helbig. Pharaoschlangen 778.
Helbig, D. u. G. Fausti. Über flüssige Chlorwasserstoffsäure als elektrolytisches Lösungsmittel 214.
Helch, Hans. Über Roberts densimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im Harn 1210.
Helfritz. Vioform, Loretin und andere Chinolinderivate in ihren Beziehungen zu den Verbandstoffen 1998.
Hell, C. Über eine einfache Bildung von Stilben, Mono-4-methoxystilben und α-Methylstilben 1292.
Hell, C. u. H. Bauer. Aromatische Propenverbindungen. III. Mitteilung. Diphenylpropen und Phenylmethylpropen 1293; IV. Mitteilung. Isoeugenoläthyläther 1468; über indolartige Kondensationsprodukte des Äthylisoeugenols 1890.
Hell, Carl u. H. Cohen. Über indolartige Kondensationsprodukte aus Anethol 1889.
Hell, Carl u. Alexander Hofmann. Über das 4-Methoxyphenyläthylcarbinol 1486.
Hell, Carl u. H. Stockmeyer. Über Anisylphenylpropen 1450.
Hell, C. u. Fr. Wiegandt. Über Verbindungen der Stilbenreihe. II. Mitteilung 1307.
Heller, Gustav. Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und die Toluidine 1393; Konstitution des Anthranils 1547; über die Reduktion des Isatins 1895; über das Verhalten der Gruppierung —N.C.N— gegen Acylierungsmittel 1928.
Heller, H. s. Reissert 1580.
Heller, Ida s. Pfeiffer 1248.
Hellsing, Gustav. Über das α-Acetylaminoisobutyronitril und einige daraus erhaltene Verbindungen 1234.
Hemmelmayr, Franz v. Über das Ononin 1830.
Hempel, H. s. Beythien 433.
Hempel, Walter. Über Schmelzpunktsbestimmungen bei hohen Tempera-

turen 119; über einige Kohlenstoff- und Siliciummetalle und eine allgemein verwendbare Methode zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen 682.
Hemptinne, Alexandre de. Über die Synthese der Stearinsäure durch elektrische Entladungen 917.
Henderson, G. u. Th. Gray. Einwirkung von Chromylchlorid auf Stilben, Styrol und Phenanthren 1292.
Hendrick, J. s. Grégoire 1421.
Hendrixson, W. J. Einwirkung von Chlorsäure auf Metalle 440.
Hendrixson, W. S. Eine Methode zur Bestimmung von Chlorsäure 441.
Henneberg, W. Studien über das Verhalten einiger Kulturheferassen bei verschiedenen Temperaturen. Ein Beitrag zur Enzymtätigkeit, zur Lebensdauer, Haltbarkeit und zum Absterben der Hefen 2118.
Hennecke, H. Neue maßanalytische Bestimmung des Jods 447.
Henning, F. s. Kohlrausch 214.
Henri, Victor. Physikochemische Untersuchungen über die Fermente 330; theoretische Studie über die Dissoziation des Oxyhämoglobins. Wirkung der Konzentration und der Temperatur 2096.
Henri, Victor u. Larguier des Bancels. Anwendung physikalisch chemischer Methoden zur Untersuchung der verschiedenen Erscheinungen der Biologie 330.
Henri, Victor u. André Mayer. Über die Zusammensetzung fester Kolloide 102; die Anwendung der Phasenregel auf das Studium der Kolloidfällung 109; die Wirkung der Radiumstrahlen auf Kolloide, Hämoglobin, Fermente und rote Blutkörperchen 191.
Henrich, F. Über ein radioaktives Gas in den Wiesbadener Thermalquellen 200; über einen automatisch wirkenden Apparat, mittels dessen man ein Gasgemisch rasch und sehr vollständig von Stickstoff befreien kann 467; über merkwürdige Modifikationen von Nitrosoresorcinmonoalkyläthern 1464; über zwei Modifikationen des α-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers 1464; Konstitution der Orsellinsäure 1587.
Henrich, Ferd. u. K. Dorschky. Über Derivate des Amidoorsellinsäure-Äthylesters, ein Beitrag zur Bildung der Lackmusfarbstoffe 1588.
Henrich, Ferd. u. H. Eisenach. Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther 1464.
Henrich, Ferd., W. Meyer und R. Dorschky. Über Derivate des β-Amidoorcins 1466.
Henrich, Ferd. u. Gustav Oppermann. Zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Derivaten des Benzoxazols 1936.
Henrich, Ferd. u. F. Schierenberg. Derivate des 2-Amido-5-äthoxyphenols 1465; über ein Oxydationsprodukt des Amidoorcinmonomethyläthers 1466.
Henrich, Ferd. u. A. Wirth. Über Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons (Diphenyl-1-methylpropenons-3) 1663.
Henriet, H. Bestimmung des atmosphärischen Formaldehyds 1087; über die Gegenwart von Formaldehyd in der atmosphärischen Luft 1087, 1088.
Henry, Louis. Gewichtsgesetze in der Chemie und die Atomtheorie 10; über den Trichlorisopropylalkohol 858; Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen 884; Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom. Über das Hydroxylbromür des Methylens 1091; über den Methyläther des Acetols 1101; über das Kohlenstoff-Stickstoffsystem —C=N— mit doppelter Bindung 1173; über Aminoäther 1176; einige Derivate des Glycolsäurenitrils 1233.
Hensel u. Prinke. Darstellung und Prüfung von Citronensaft 1764.
Henseval, M. u. M. Deny. Studie über die Eigenschaften des Olivenöls, das zur Herstellung von geräucherten Sprottkonserven gedient hat 1071.
Hentschel, W. Theoretische Betrachtungen über Ursprung und Wesen der chemischen Elemente 9.
Henze, M. Spongosterin, eine cholesterinartige Substanz aus Suberites domuncula und seine angebliche Beziehung zum Lipochrom dieses Tieres 1508; zur Kenntnis des Hämocyanins. II. Mitteilung 2099.
Heraeus, W. C. Verfahren zum Zünden von Vakuumquecksilberlampen 396.
Herbig, W. Über Türkischrotöl und die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl 1071.
Hérissey, H. s. Bourquelot 1829, 2124.
Herlitzka, Amedeo. Über eine neue Methode graphischer Temperaturregistrierung 116; die Autodigestion des Pepsins 2136.

Herrenschmidt, H. Reinigung von Natriumvanadatlaugen: Beobachtungen über das Verfahren des doppelten Umsatzes zur industriellen Trennung von Metallen 535; Gewinnung von Vanadium aus dem natürlich vorkommenden Bleivanadat und einige Verbindungen desselben 532.
Herrmann, August. Bestimmung des Glycerins im Harn 1209.
Herrmann, F. Verfahren zur nassen Vergoldung von Glas, Porzellan usw. 787.
Herrmann, Ludwig s. Traube 1227.
Herter, C. A. s. Ehrlich 2160.
Hervieux, Ch. s. Porcher 1215.
Herz, Albert s. Knoevenagel 1624.
Herz, W. Über die Natur der alkalischen Lösung von Chromhydroxyd 715.
Herz, W. s. Abegg 354; s. Ladenburg 1207.
Herz, W. u. Herbert Fischer. Über die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
Herz, W. u. M. Knoch. Über Löslichkeit in Lösungsmittelgemengen 272.
Herz, W. u. G. Muhs. Über das Gleichgewicht $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$ 299; über die Umsetzung von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge 300.
Herzberg, Max. Einfaches Wasserstrahlgebläse 386.
Herzfeld, H. Untersuchung von Terpentinöl 1773.
Herzfeld, J. Konservierung von festen Nahrungsmitteln aller Art mittels Kohlensäure unter Druck 2165.
Herzig, J. Zur Reduktion des Triphenylcarbinols 1490; Fortschritte in der Chemie der natürlichen Farbstoffe 1798.
Herzig, J. u. J. Pollak. Über die isomeren Pyrogalloläther. II. u. III. Mitteilung 1476, 1477; Brasilin und Hämatoxylin 1801, 1802.
Herzig, J. u. R. Tscherne. Über Gallo- und Resoflavin 1801.
Herzog, Alois. Zur Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seide 2107.
Herzog, R. O. Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen 330; Einwirkung von Emulsin 336; die Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen 2109.
Hess, Philipp. Neuerungen im Spreng- und Zündmittelwesen 801.
Hesse, Albert. Eine neue Bürette zum genauen Einstellen von Normallösungen 378; Titriergefäße mit weißem Emailleboden 380; neue Extraktionsröhren 395; ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Fettes in der Butter 1052; über ätherisches Jasminblütenöl 1766.
Hesse, O. Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. 9. Mitt. 1816; Berichtigung 1818; über einige Orseilleflechten und deren Chromogene 1822.
Heßler, John C. Über Phenylmalonsäurenitril 1593.
Hetper, J. und L. Marchlewski. Untersuchungen über den Blutfarbstoff 2099; über die Formel des Hämins. Zweite vorläufige Mitteilung 2099.
Heusler, Fr. Über Manganbronze und die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen 90.
Heusler, Fr. u. M. Dennstedt. Über die neutralen Schwefelsäureester im Petroleum des Handels 827.
Hewitt, John Theodore s. Fox 2003.
Hewitt, John Theodore, James Kenner u. Harry Silk. Bromierung der Phenole 1436.
Hey, H. Verfahren zur Darstellung eines Klebemittels 1159.
Heymann, Fritz s. Berend 1594.
Heyn, E. Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde 341; labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen 680; Kupfer und Sauerstoff 764.
Hibbert, Eva s. Knecht 1445, 1461.
Hibbert, Harold s. Sudborough 1173, 1250.
Hibbert, Harold u. John Josef Sudborough. Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Substanzen 817.
Hiendlmaier, H. s. Hofmann 717.
Higley, George O. Über einige Verbindungen des Chroms 718.
Hildebrandt, Hermann. Pharmakologische Studien über synthetisch hergestellte Basen aus der Pyridinreihe 1992.
Hill, H. B. u. O. F. Black. Darstellung von Formiminoäthyläther 1176; Einwirkung von Kaliumnitrit auf Mucobromsäureester 1871.
Hill, H. B. u. F. W. Russe. Über die optischen Isomeren der β-Dihydrofurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure 1876.
Hill, H. B. u. J. P. Sylvester. Über gewisse Sulfaminoderivate des Furfurans 1873.
Hille, Hermann s. Stollé 1943.
Hilpert, S. s. Sachs 1262.

Himstedt, F. Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen 201.
Himstedt, F. u. G. Meyer. Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation 185.
Hinds, J. J. D. Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffäquivalents von Metallen 405.
Hines, Murray Arnold s. Baxter 744.
Hinrichs, Gustavus D. Zur Chemie der fossilen Kohlen 540.
Hinrichsen, F. Willy. Zur Valenzfrage 18; zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen 1262; über Additionen an Systeme konjugierter Kohlenstoffverbindungen 1564; zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen 1597.
Hinrichsen, F. Willy u. Eugen Sachsel. Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse der Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle 283.
Hinsberg, O. u. E. Roos. Nachtrag zu der Abhandlung über einige Bestandteile der Hefe 2117.
Hinz, F. Darstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd auf elektrolytischem Wege 638.
Hiorns, Arthur J. Legierungen von Kupfer und Arsen 89.
Hirsch, H. Verhalten von Ton in Salzlösungen 576.
Hirschel, Wilhelm. Sicherheitspipette zum Gebrauch bei Massenanalysen 380; Untersuchung des Extraktionsbienenwachses 1078, 1079.
Hirschsohn, Ed. Beiträge zur Unterscheidung einiger Gummisorten des Handels 1787.
Hirzel. Über Aluminiummagnesiumhydrosilikat (Floridableicherde) 670.
Hissink, D. J. Untersuchung von Melassefuttern auf Fettsubstanz und Zucker 2148.
Hock, Theodor s. Decker 2005, 2006.
Hodgkinson, W. R. s. Edwards 838.
Hodkinson, W. R. und Arthur H. Coote. Über einige Reaktionen zwischen Ammoniumsalzen und Metallen 349.
Hodurek, R. Zur Kenntnis der schweren Teeröle 1313.
Höber, Rudolf. Resorption und Kataphorese 52; Ionenpermeabilität bei Blutkörperchen 2100; über die Hydroxylionen des Blutes 2101; Resorption und Kataphorese 2157.
Höber, Rudolf u. Dora Gordon. Zur Frage der physiologischen Bedeutung der Kolloide 107.
Höchtlen, F. s. Hofmann 452, 562.
Hölken, A. s. Michaelis 1980.
Hönig, M. Rasche Bestimmung der Borsäure im Borax 657.
Höpfner, L. Verfahren zur Anreicherung von Chlorzinklaugen 741.
Hoepner, C. Einwirkung des Dicyans auf Malonester 1191.
Hörhager, J. Über titanhaltiges Holzkohlenroheisen von Turrach in Obersteiermark 684.
Hoering, Paul. Zur Kenntnis des Anethols 1448.
Hörlein, H. s. Knorr 956.
Hofelt, R. Elektrischer Widerstand 208.
Hofer, H. u. M. Moest. Bemerkung zu der Arbeit von F. Foerster und A. Piguet: Zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumacetats 261.
Hoffmann, J. Radium in Schlaggenwald 197.
Hoffmann, K. s. Moissan 726.
Hoffmann, Martin s. Renz 1859.
Hoffmann, W. A. Verfahren zur Ausnutzung ungereinigter Hochofengichtgase 679.
Hoffmann-La Roche, F. u. Co. Verfahren zur Darstellung von Chloralacetonchloroform 1097.
Hofmann, Alexander s. Hell 1486.
Hofmann, K. s. Stollé 1197, 1200; s. Eibner 1987, 1995, 1996.
Hofmann, K. A. Zur Charakteristik des Bleies. Antwort an Herrn Clemens Winkler 196; Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberchloridlösungen 1097.
Hofmann, K. A. u. W. Ducca. Zur Kenntnis der phosphoreszierenden Stoffe 155.
Hofmann, K. A. u. K. L. Gonder. Verbindungen von Wismutsalzen mit Thioharnstoff 530, 1199.
Hofmann, K. A., L. Gonder u. V. Wölfl. Über induzierte Radioaktivität 191.
Hofmann, K. A., O. Heine u. F. Höchtlen. Über die blauen Cyanverbindungen 562.
Hofmann, K. A. u. H. Hiendlmaier. Chromatodipersaures Ammonium 717; das primäre Ammoniumsalz der Chromatodipersäure 717.
Hofmann, K. A. u. F. Höchtlen. Kristallisierte Polysulfide von Schwermetallen 452.
Hofmann, K. A. u. V. Wölfl. Lichtempfindliche Bleisalzlösungen 163.
Hofmann, Robert s. Exner 230.
Hoitsema, C. Über eine angebliche Änderung der Volhardschen Silberbestimmung 781; die Dichte von Gold-

Kupfer- und Gold-Silberlegierungen 792.
Holde, D. Korreferat zu dem gleichnamigen Thema von C. Engler 823.
Holdefleiß, P. s. Baumert 431.
Holdermann, E. Über Hydrargyrum oxycyanatum 778.
Holdermann, K. s. Scholl 1103.
Holland, Hazel s. Baskerville 613.
Hollard, A. Anwendung der Theorie der Elektrolyse auf die Trennung der Metalle untereinander 363; jodometrische Bestimmung des Eisens in Oxydform 687; Einfluß der physikalischen Beschaffenheit der Anode auf die Zusammensetzung des elektrolytischen Bleiperoxyds 754.
Hollard, A. u. L. Bertiaux. Einfluß der Gase auf die Trennung der Metalle durch Elektrolyse; Trennung von Nickel und Zink 363; Anwendung von komplexen Salzen bei elektrolytischen Analysen. Trennungen des Kupfers von Arsen und Antimon, des Nickels von Zink, des Zinks von Eisen usw. 363; Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse 580; Analyse des käuflichen Zinns und seiner Legierungen 594; elektrolytische Trennung von Nickel und Zink 740; Handelsblei (Verunreinigungen): Kupfer, Nickel, Zink, Eisen, Arsen, Antimon, Silber, Schwefel, Wismut, Zinn 748; zur Untersuchung von Platin-Gold-Legierungen 792; Versuche über Legierungen von Platin, Gold und Silber 798.
Hollemann, A. F. Darstellung des Siliciumchlorids 586; Untersuchungen über aromatische Fluorverbindungen. I. Mitteilung. J. W. Beekman: Über das Fluorbenzol und einige seiner Derivate 1322; II. Mitteilung. Über die Nitrierung des Fluorbenzols 1323; Studien über die gleichzeitige Bildung von isomeren Substitutionsprodukten des Benzols. IX. Nitrierung der Dichlorbenzole 1324; Darstellung von Cyklohexanol 1428; Notiz über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf α-Ketonsäuren und auf 1,2-Diketone 1674.
Hollemann, A. F. u. J. Potter van Loon. Benzidinumlagerung 2055.
Hollemann, A. F. u. G. L. Voerman. Eine quantitative Untersuchung betreffend die Bayersche Spannungstheorie 976.
Hollemann, M. Einwirkung von Cyankalium auf ω-Nitrosostyrol 1345.
Hollemann. Über das sekundäre Phenylnitroäthanol 1484.
Hollis, W. A. Passivität von Metallen in Beziehung zu Zeit und Temperatur 247; Pulverisierung von körnigem Nickel in rauchender Salpetersäure 700.
Hollmann, R. Über die Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische 276.
Holm, F. H. Über das β-Alanin 1185; über das β-Alakreatin (β-Guanidinpropionsäure) 1201.
Holmes, E. M. u. A. J. Cownley. Über Guadeloupejaborandiblätter 1863.
Holmes, John s. Thorpe 855.
Holroyd, George William Fraser. Notiz über ein Magnesiumoxybromid 639.
Holst, Gustaf v. „Serosamucin“, eine Mucinsubstanz in Ascitesflüssigkeit und Synovia 2103.
Holtschmidt, Wilhelm. Verfahren zur Gewinnung eiweißhaltiger Lösungen 2077.
Holzknecht, G. Prüfmittel zur Bestimmung der Intensität der Röntgenstrahlen 152.
Honda, J. Die Japoninsubstanzen der Dioscorea Tokoro Makino 1834; über das Skimmianin, ein Alkaloid der Skimmia japonica Thunb. 1864.
Homfray u. Guye. Oberflächenspannungen und molekulare Komplexität homologer aktiver Körper 40.
Hoppe, J. s. Dieckmann 1118.
Hora, Joseph E. s. Smith 521.
Hormuth, Ludwig. Brenneraufsatz 390; Gebläsebrenner 390.
Horn, David W. u. Edytha E. Taylor. Über einige Kupferammoniumsulfate 768.
Horn, Franz. Verfahren zur Darstellung von Glaserkitt 1062.
Horn, Paul. Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse 2088.
Horne, W. D. Trockene Klärung in der optischen Zuckeranalyse 1145.
Hortvet, Julius. Chemische Zusammensetzung von Ahornsirup und Ahornzucker, Analysenmethoden und Nachweis von Verfälschung 1149.
Hospelt, W. A., Farbwerke. Verfahren zur Darstellung einer weißen Anstrichfarbe 755.
Hoton, L. Die Lösungen von Essigsäure und Glyceriden 1050.
Hottenroth, Valentin s. Willstätter 980.
Houben, J. Ein neuer Dephlegmator zur fraktionierten Destillation und zur Rückflußkühlung 393; zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen

und Methylsulfat 820; die Übertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge 1558; über die Umlagerung $\beta\gamma$-ungesättigter α-Hydroxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren 1581; über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Lactone 1957.
Houdet s. Lindet 1059.
Houghton, A. C. s. Clover 898.
Houllevigue, L. Untersuchung von durch Ionoplastik gewonnenen dünnen Kupferblättchen 79.
Howard, B. F. Schnelle Bestimmung von Quecksilber mit Hilfe von unterphosphoriger Säure 774.
Howden, R. s. Ibbotson 693.
Howe, Jas. Lewis. Ruthenium. V. Die Chloride. VI. Die Bromide 793.
Howson, Robert s. Neville 1715.
Hoyer, E. Fermentative Fettspaltung. II. Mitt. 1019.
Huber, L. s. Scholtz 1649.
Huber, P. s. Winterstein 2153.
Hudson, C. S. Die gegenseitige Löslichkeit von Nikotin und Wasser 271; die Hydratation von Milchzucker in Lösung 322.
Hudson-Cox, Frederick u. William H. Simmons. Die Jodabsorption als ein Mittel zur Prüfung des Rosenöls 1770.
Hübner, Julius u. William J. Pope. Der Glanz, die Färbeeigenschaften und strukturellen Änderungen, welche durch die Behandlung von Baumwolle mit Mercerisierungs- und anderen Flüssigkeiten hervorgerufen werden 1812.
Hüthig, O. s. Walbaum 1766.
Hugot, C. Einwirkung von Ammoniakgas auf das Trichlorid, Tribromid und Trijodid des Arsens 520.
Hugounenq, L. Über ein Albumin aus Fischeiern und über die vergleichende Chemie geschlechtlicher Produkte derselben Spezies 2089.
Hulett, A. u. H. W. Berger. Verflüchtigung von Platin 796.
Hulett, G. A. Quecksilbersulfat und die Normalelektrode 233; Löslichkeit und Korngröße. Erwiderung an Herrn Prof. F. Kohlrausch 268.
Hulett, G. A. u. L. H. Duschak. Chlor in dem mittels Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat 463.
Hummel, John s. Perkin 1799.
Hundeshagen, L. Das Vorkommen von Platin im Wollastonit 796.
Hunicke, H. Aug. Malzanalyse 2152.
Hunter, J. A. Verfahren zum Glühfrischen mit Hilfe einer in der Hitze Sauerstoff entwickelnden Säuremischung 677.
Hurst, F. s. Carson 343.
Hurst, L. A. s. Cameron 505.
Hurt, H. s. Mai 513.
Hušek, E. s. Plzak 321.
Hutton, R. S. u. J. E. Petavel. Darstellung und Verdichtung reiner Gase zu experimentellen Zwecken 29.
Huwart, J. Studie über das Unverseifbare in Ölen und Fetten 1026.
Hyde, Frederic S. Graphitsäure oder -oxyd 539.
H., W. Kalibestimmung in Kalidüngesalzen 626.

Ibbotson, F. u. R. Howden. Bestimmung des Chroms im Stahl 693.
Ibele, J. s. Besthorn 2000.
Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermanni u. Co. Verfahren, Heilsera darzustellen mittels Pflanzenpollenkörnern 2081.
Ignatowski, Alexander. Vorkommen von Aminosäuren im Harn, vorzugsweise bei Gicht 1211.
Ihlder, H. Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers 1313.
Ikeda, K. s. Sakurai 20.
Iklé, Max. Über das ultrarote Absorptionsspektrum einiger organischer Flüssigkeiten 189.
Imbert, A. H. Verfahren zur Gewinnung von Zink, Blei und anderen zu Schwefel geringere Verwandtschaft als Kupfer besitzenden Metallen aus deren Sulfiden 747.
Imhoff, M. s. Kaufler 1329.
Ingebrechten, Kristian s. Goldschmidt 315.
Ingham, Leslie Howard. Die elektrolytische Bestimmung von Salpetersäure mit einer rotierenden Anode 496; Anwendung einer rotierenden Anode bei der elektrolytischen Bestimmung des Zinks 738.
Ingle, H. Die „Jodzahl" ungesättigter organischer Verbindungen 816.
Ingle, Harry. Prüfung von Linoleum und Zusammensetzung des Korkes 1164.
Inglis, J. K. H. Der Stickstoffverlust im Kammerprozeß 458.
Inouje, Kastuji. Vorkommen einer Lävulinsäure bildenden Atomgruppe in Nucleïnsäuren 2092.
Ipatiew, W. N. Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. VIII. Mitt. 328; kataly-

tische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Dissoziation bei den Erscheinungen der Katalyse 329.
Ipatiew, W. N. u. W. N. Dechanow. Die Reihenfolge der Addition der Halogenwasserstoffsäuren an die Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer und wässeriger Lösung 832.
Ipatiew, Wl. Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. VIII. u. IX. Mitt. 854.
Irvine, James Colquhoune s. Purdie 1133.
Irvine. James Colquhoun u. Adam Cameron. Die Alkylierung der Galactose 1137.
Isaak, S. Die Purinbasen der Heringslake 1226.
Issajew, W. Über die Hefekatalase 2129; über die Hefeoxydase 2129.
Issoglio, Giovanni. Kondensationsprodukte der o-, m- und p-Nitrobenzaldehyde 1616.
Istomin, A. W. Die Reihenfolge der Anlagerung von Chlorjod an Isobutylen 837.
Istrati, C. J. u. M. Michailescou. Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraffin 830.
Istscherekow, W. Bestimmung des Humusgehaltes des Bodens auf maßanalytischem Wege mit Chamäleon 2147.
Iwanoff, Leonid. Verhalten der Eiweißstoffe bei der alkoholischen Gärung 2121.

Jaboulay, Emil. Bestimmung des Chroms im Stahl 692.
Jackson, C. Loring u. D. F. Calhane. Die Einwirkung von Brom auf 2,6-Dibrom-p-phenylendiamin 1424.
Jackson, C. Loring u. H. A. Carlton. Tetrachlordinitrobenzol 1338.
Jackson, C. Loring u. Latham Clarke. Über Additionsprodukte mit Dimethylanilin 1380.
Jackson, C. Loring u. J. F. Langmaid. Einige Derivate des 1,3,5-Trijod-2,4-Dinitrobenzols 1339.
Jackson, C. Loring und Horace C. Porter. Über gewisse Additionsprodukte, die sich von o-Benzochinon ableiten 1686.
Jackson, C. Loring u. Paul Shortt Smith. Einige Derivate des Trichlortrinitrobenzols 1340.
Jackson, Daniel D. Apparat zur direkten Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Cement 581.
Jacob, R. s. Auwers 1372.
Jacobi, K. Bestimmung der Alkalien in Gegenwart von Boraten 616; Schnellbestimmung von Borsäure in Borax 656.
Jaeckle, Hermann. Über den Altersprozeß der Teigwaren 2151.
Jäger, F. M. Beiträge zur Kristalldiagnose der Kobaltverbindungen mit komplexen Ionen 706; über molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen 1257.
Jäger, G. Über die Verteilung einer nicht dissoziierenden Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln 271.
Jaeger, W. Die Polarisation galvanischer Elemente bei Gegenwart von festem Salz 241.
Jänecke, Ernst. Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis sehr geringer Quecksilbermengen im Harn unter Zuhilfenahme der Nernstwage 1209.
Järvinen, K. K. Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 508; Bestimmung und Trennung von Calciumoxyd bei Gegenwart von Phosphorsäure 643.
Jahn, Hans. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verdünnten Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte 62.
Jahn, Stephan. Ozon 416.
Jahn, Stefan s. Coehn 552, 934.
Jaffé, Adolf s. Richardson 1046.
Jakobson, A. Verfahren zur Darstellung einer Kupferlegierung im Verhältnis der Atomgewichte ihrer einzelnen Bestandteile 763.
Jalowetz, Eduard. Zur Stickstoffbestimmung 476, 815.
Jamieson, George S. Über einige Thiodiacylanilide 1418.
Jamieson, George S. s. Wheeler 2019.
Jannasch, P. u. W. Bettges. Über die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram durch Hydrazin und die Bestimmung der letzteren beiden Metalle 728; Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin 794.
Jannasch, P. und W. Gottschalk. Über quantitative Fällungen und Trennungen mit Ozon 362.
Jannasch, P. u. L. Rostosky. Über die Trennung des Palladiums in mineralsaurer Lösung durch Hydrazin 794.
Jannasch, P. u. C. Stephan. Bestimmung und Trennung des Platins

von Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Wolfram, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium in ammoniakalischer Lösung durch Hydrazin 797.

Janson, F. s. Abel 577.

Japp, Francis Robert und William Maitland. Reduktionsprodukte des $\alpha\beta$-Dimethylanhydracetonbenzils und Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit Ketonen 1637; α-Benzoyl-β-trimethacetylstyrol 1681; Einwirkung von Natriumphenylglycidat auf Phenylhydrazin 1919.

Japp, Francis Robert und James Wood. Über einige Kondensationen von Phenanthrenchinon mit Ketonverbindungen 1709.

Jaquerod, Adrien u. St. Bogdan. Bestimmung des Atomgewichts von Stickstoff durch volumetrische Analyse des Stickoxyduls 470.

Jaquerod, Adrien u. F. Louis Perrot. Über die Anwendung von Helium als Thermometersubstanz und seine Diffusion durch Quarz 115; über den Schmelzpunkt des Goldes und die Ausdehnung einiger Gase zwischen 0 und 1000° 119.

Jaquerod, Adrien und Alexandre Pintza. Die Dichten von Schwefeldioxyd und von Sauerstoff 456.

Jaquerod, A. u. E. Waßmer. Die Siedepunkte des Naphtalins, Diphenyls und Benzophenons bei verschiedenem Druck, bestimmt mit Hilfe des Wasserstoffthermometers 45; über den Siedepunkt des Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers 1258.

Jaques, Arthur. Eine natürliche chemische Regel 349.

Jassoneix, Binet du s. Moissan 437.

Jaubert, George F. Einwirkung von Borsäure auf Alkaliperoxyde und Bildung von Perboraten 658.

Jay, S. u. Co. Verfahren zur Darstellung von Alkohol aus Acetylen 857.

Jean, Ferdinand. Schnelltitration von Ammoniumsulfat und Chlorammonium 478; Fluornatrium als Konservierungsmittel für Butter 1051; zum Nachweis von Kokosbutter in Kuhbutter und zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren 1055.

Jeancard, P. u. G. Satie. Vergleichende Untersuchungen über Geraniumöle von Cannes 1765; Mitteilung über zwei neue algerische Öle 1766; Beitrag zur Analyse des Rosenöls 1770.

Jehl, Paul. Über die isomeren Phenylparaconsäuren 989.

Jelinek, Joh. s. Stoklasa 2115.

Jeserich. Prüfung der Kakaowaren auf Zucker 1229; Untersuchung mit Blutserum 2080.

Joannis, A. Einwirkung von Ammoniak auf Borbromür und Phosphorchlorür 659; über einige Cuprosalze 772.

Jochum, J. u. St. von Kostanecki. Über das 1,3-Dioxy-β-methylchromon 1957.

Johannissien, Akop s. Stollé 1944.

Johnsen, A. Entwickelung der Petrographie 7; die anomalen Mischkristalle 92.

Johnson, F. M. G. s. Steele 702.

Johnson, K. R. Zur Nernst- und Planckschen Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen 230.

Johnson, Treat B. s. Wheeler 1525. 2020.

Johnson, Treat B. und Samuel H. Clapp. Untersuchungen über Pyrimidin. Synthese von 2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin. 6. Mitteilung 2019.

Johnson, Treat B. und George A. Menge. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylpseudoharnstoffe: 1,5-Diphenyl-3-amino-pyrro-$\alpha\beta'$-diazolderivate 1938.

Johnston, John. Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure 2?5.

Johnston, Marius Early s. Kastle 2127.

Jolles, Adolf. Die kolorimetrische Eisenbestimmung im Blute 2102.

Joliffe, E. H. s. Lang 720.

Jones, Oh. Prüfung auf Chloride in Gegenwart von Bromiden 443.

Jones, David Trevor u. George Tattersall. Neue Synthese des Isocaprolactons und verschiedener Derivate desselben 942.

Jones, H. A. Hochofen mit Retorten zum Einbringen von Eisenschlamm 677.

Jones, Harry C. Die Bedeutung des Maximums in den Leitfähigkeitskurven von Kraus bei hoher Temperatur 217.

Jones, Harry C. u. H. P. Basset. Bestimmung der relativen Geschwindigkeit der Ionen von Silbernitrat in Mischungen von Alkoholen mit Wasser und über die Leitfähigkeit solcher Lösungen 217.

Jones, Harry C. u. Charles C. **Carroll**. Studie über die Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Mischungen dieser Lösungsmittel. Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Viskosität 218.

Jones, Harry C. u. Frederick H. **Getman**. Die Natur konzentrierter Lösungen von Elektrolyten. Hydrate in Lösung 64; Existenz von Alkoholaten in Lösungen gewisser Elektrolyte im Alkohol 65; Existenz von Hydraten in Lösungen gewisser Nichtelektrolyte und die Nichtexistenz von Hydraten in Lösungen organischer Säuren 65; Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten 65.

Jones, H. O. Konstitution von Nickelcarbonyl 704; die Stereochemie des Stickstoffs. (Vortrag vor der British Association, Section B, Cambridge Meeting 1904.) 1356; optisch-aktive Stickstoffverbindungen. d- u. l-Phenylbenzylmethylammoniumsalze 1357; über Verbindungen, die ein asymmetrisches Stickstoff- und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten 1357.

Jones, Humphrey Owen s. **Dewar** 704.

Jones, Humphrey Owen u. J. P. **Millington**. Die räumliche Konfiguration dreiwertiger Stickstoffverbindungen 1357.

Jones, N. O. s. **Dewar** 1273.

Jones, Walter. Selbstverdauung von Nucleoproteïden 2094; über das Enzym der Thymusdrüse 2138.

Jones, Walter u. C. L. **Partridge**. Über die Guanase 2135.

Jong, A. W. K. de. Die Umwandlungen der Salze der Brenztraubensäure. III. Mitteilung. 954; die Einwirkung der Salzsäure auf Brenztraubensäure. IV. Mitteil. 955; der Milchsaft von Castilloa elastica 1776.

Jong, A. W. K. de u. W. R. **Tromp de Haas**. Die Samen von Palaquium oblongifolium 1072; die Milch der Castilloa elastica 1775; über die Ursache der Koagulation des Milchsaftes von Castilloa elastica 1775.

Jordis, Eduard. Hydratations- und Erhärtungsvorgänge. Bemerkungen zur Arbeit des Herrn P. **Rohland** 92; neue Gesichtspunkte zur Theorie der Kolloide 100; über Salze des Antimons mit organischen Säuren 526, 527; über die Oxydation von Ferrosalzlösungen. (Nach Versuchen von H. **Vierling**.) 696.

Jordis, Eduard u. E. H. **Kanter**. Beiträge zur Kenntnis der Silikate 570.

Jordis, Eduard u. Wilhelm **Meyer**. Über Salze des Antimons mit organischen Säuren 526.

Jorissen, A. Zur Prüfung des Benzonaphtols 1459.

Jorissen, W. P. Einiges über Sauerstoffaktivierung und die Hypothese der Elektronen 414.

Jorissen, W. P. u. W. E. **Ringer**. Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn H. **Grüne** und der Herren K. A. **Hofmann** und W. **Ducca** über phosphoreszierendes Zinksulfid 158.

Jorreto, Manuel. Verfahren zur Herstellung von antiseptischem Papier 1163.

Joseph, Alfred Francis s. **Mackenzie** 1329, 1487.

Jouniaux, A. Über das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebungen durch Änderung des Druckes 289.

Jowett, Hooper Albert Dickinson. Das Schmelzen von Isopilocarpin mit Ätzkali. (Eine Berichtigung.) 1863; Konstitution des Epinephrins 2162.

Juckenack, A. u. R. **Pasternack**. Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung der Speisefette 1054; über Fruchtsäfte und -sirupe 2154.

Juckenack, A. u. H. **Prause**. Untersuchung und Beurteilung der Marmeladen, Fruchtmuse, Gelees und ähnlicher Erzeugnisse der Obstverwertungsindustrie 2154.

Jünger, E. Eine vermeintliche neue maßanalytische Bestimmung des Jods 447.

Jüptner, H. v. Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtiger Reaktionen 121, 122; über die Bedeutung des Coeffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie 122.

Juillard, Paul. Über das Erythrin 1821.

Jumper, Charles H. s. **Noyes** 1154.

Jungfleisch, E. Über eine Methode der Spaltung der Gärungsmilchsäure in ihre optisch aktiven Komponenten 935; Rechts- und Linksmilchsäure verhalten sich in ihren Reaktionen nicht gleichartig 936.

Junghahn, A. Zur Technologie des Quebrachoextraktes 1823.

Junghans, Erhard s. **Schmidt** 1709, 1710, 1711.

Jungius, C. L. Theoretische Betrachtungen über Reaktionen, welche

in zwei oder mehreren aufeinander folgenden Phasen verlaufen 275; die gegenseitige Umwandlung der beiden stereoisomeren Pentacetate der d-Glucose 1134.

Junk, A. s. Bergmann 1167.

Juon, Eduard. Über Probenehmen in metallurgischen Betrieben 358.

Juppen, K. u. St. von Kostanecki. Über das 3,4'-Dioxyflavonol 1964.

Just, A. u. F. Hanamann. Verfahren zur Darstellung von Glühkörpern aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen 724.

Just, G. Benzinbrände 821.

Justin-Mueller, Ed. Über das Verhalten der Textilfasern zu Teerfarbstoffen 1805.

Kaas, K. Zur Konstitution des β-iso-Cinchonicins 1846.

Kačer, F. s. Scholl 1699.

Kačer, F. u. R. Scholl. Über einige Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe 1701.

Kadygrob, W. s. Schaposchnikoff 1902.

Kämpf, Adolf. Darstellung aromatisch-substituierter Guanidine aus Cyanamid 1415.

Kahl, Richard. Über die Paarung von Säurehydraziden mit Zuckerarten 1124.

Kahlbaum, Georg W. A. Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes. I. Änderung des spezifischen Gewichtes beim Drahtziehen 80, 344; kurze Bemerkung über Quecksilberpumpen nach dem Sprengelschen System 385.

Kahlenberg, L. Neue Untersuchungen über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation 209.

Kahn, Walter s. Willstätter 1186, 1549, 1550.

Kalb, Ludwig s. Willstätter 1425.

Kalle u. Co. Verfahren zur Darstellung der Amidophenolsulfosäure $OH:NH_2:SO_3H = 1:4:5$ 1457; Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure aus Sulfophenyl-o-carbonsäure 1551; Verfahren zur Darstellung von Indigo 1898; Darstellung schwefelhaltiger substantiver Baumwollfarbstoffe, sowie eines schwefelhaltigen blauen Farbstoffs 2013; Darstellung von schwarzen und blauen Schwefelfarbstoffen 2014; Darstellung von Azinderivaten 2025; Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten 2051; Darstellung eines besonders zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoffs 2051; Darstellung primärer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Nitroamidosalicylsäure 2052; Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäuren 2053; Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Polyazofarbstoffen 2054; Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd-Wismut-Eiweißverbindungen 2077; Verfahren zur Herstellung eines Heilserums 2081; Darstellung schwefelreicher Spaltungsprodukte aus nativen und denaturierten Eiweißkörpern 2084.

Kametaka, Tokuhei. Zusammensetzung der sogenannten Elaeomargarinsäure 933.

Kanitz, A. Einfluß der Wasserstoffionen auf die Invertase des Aspergillus niger 2115.

Kanolt, W. s. Livingstone 63.

Kappen, H. Mineralbildung in schnellbindenden Portlandcementen 580.

Kassner, Georg. Einige Oxydationserscheinungen 414; über Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlösung 711.

Kastle, J. H. u. Elias Elvove. Über die Reduktion von Nitraten durch gewisse Pflanzenextrakte und Metalle und die beschleunigende Wirkung von gewissen Substanzen bei dem Reduktionsprozeß 493; Ammoniumsulfocyanat und Thioharnstoff als Stickstoffquellen für Pilze und Mikroorganismen 2145; Oxydation und Reduktion im animalischen Organismus und die toxische Wirkung von stark oxydierenden und reduzierenden Substanzen 2161.

Kastle, J. H., Marius Early Johnston u. Elias Elvove. Die Hydrolyse des Äthylbutyrats durch Lipase 2127.

Kastle, J. H. und Eloise Chesley Mc. Caw. Über das Schicksal des myronsauren Kaliums im tierischen Organismus und dessen Hydrolyse durch die Fermente der Leber 2127.

Kastle, J. H. u. Walter Pearson Kelley. Kristallisationsgeschwindigkeit des plastischen Schwefels 449.

Kastle, J. H. und Claude Robert Smith. Die Oxydation der Sulfocyansäure und ihrer Salze durch Wasserstoffsuperoxyd 565.

Katayama, T. Bestimmung des assimilierbaren Gehaltes des Bodens an Kalk und Magnesia 644.

Katschalowsky, A. u. St. v. Kostanecki. Über Flavindogenide 1959; Synthese des 2, 2'-Dioxyflavonols 1961.
Kattwinkel, P. u. R. Wolffenstein. Einwirkung von Persulfaten auf aromatische Nitrile 1558.
Katz, J. Büretten mit angeschmolzenem Trichter 379; die Titration der Flußsäure und Kieselflußsäure 436; die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten 500; der Caffeïngehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses 1229.
Kaufmann, Hugo. Über die Aufspaltung der Elemente 180; zur Theorie der Pseudosäuren 294; Radiumstrahlen und Benzolderivate 1261; zur Formel der basischen Triphenylmethanfarbstoffe 1497.
Kauffmann, H. u. A. Beisswenger. Lösungsmittel und Fluorescenz 161; über Fluorescenz. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols 1259, 1260; über das 3-Aminophtalanil 1593.
Kauffmann, Hugo u. Erwin de Pay. Darstellung des flüchtigen Nitroresorcins 1465.
Kaufler, Felix. Über einige β-Substitutionsprodukte des Anthrachinons 1694.
Kaufler, F. s. Gnehm 856, 2015.
Kaufler, F. u. M. Imhoff. Über Dibromanthracentetrabromid 1329.
Kayser, E. s. Braun 1489.
Kayser, H. Zur Temperaturbestimmung strahlender Gase 117.
Kayser, R. Ist im Pfeffer ein flüchtiges Alkaloid enthalten? 1863.
Keeling, B. F. E. Neues Dilatometer 396.
Kehren, C. s. Erlenmeyer 1574.
Kehrmann, F. Über Fluorescenz 161; zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. IX. 730; über Fluorescenz 1261.
Keiser, H. u. S. W. Forder. Neue Methode zur Bestimmung von freiem Kalk und sogenanntem totgebranntem Kalk 645.
Keller, Ch. A. Elektrischer Schachtofen für metallurgische Zwecke 391.
Keller, Oskar. Über das Damascenin 1849.
Kelley, Walter Pearson s. Kastle 449.
Kelly, Agnes. Vorkommen von Ätherschwefelsäuren, von Taurin und Glycin bei niederen Tieren 2164.
Kendall, J. A. s. Swan 559.
Kenner, James s. Hewitt 1436.
Kenrick, Frank B. Ein mechanisches Modell zur Illustration der Gasgesetze 403.
Keppeler, Gustav. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Acetylenreinigung 549.
Kerp, W. Über die schweflige Säure im Wein. 1. Abhandlung. Allgemeines über die schweflige Säure im Wein 871; 2. Abhandlung. Über die aldehydschweflige Säure im Wein 872; zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren 1094.
Kershaw, B. C. Die Verwendung von Aluminium als elektrischer Leiter 662.
Kessler, A. s. Walther 1933.
Kessler, M. L. Konzentrierung der Schwefelsäure 460.
Kestner jun., J. D. Verfahren zur Vorbereitung von Celluloid für die Bemalung 1168.
Kettembeil, W. Beiträge zur Kenntnis der Amalgame 257.
Kettembeil, W. s. Coehn 364.
Kettembeil, Wilhelm u. C. F. Carrier. Über die Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Eisenblechen, die mit Quecksilber berieselt werden 257.
Kettler, Engelbert. Ein verbesserter Geisslerscher Kohlensäurebestimmungsapparat 554; gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums 642.
Khotinsky, Eug. u. Amé Pictet. Über Bromderivate der Pyrrol-α-carbonsäure und der N-Methylpyrrol-α-carbonsäure 1883.
Kickton, A. Untersuchung getrockneter Aprikosen 2155.
Kiebitz, F. s. Behm 223.
Kieffer, Georg. Zur Geschichte und Technik der Weindestillation (Kognakfabrikation) 879.
Kieser, A. s. Manchot 670.
Kiliani, H. u. F. Koehler. Über die Einwirkung von Kalkhydrat auf l-Arabinose 1127.
Kiliani, H. u. P. Loeffler. Oxydationsprodukte des Parasaccharins 1009; Zersetzung des Milchzuckers durch Kalkhydrat. Konstitution des Parasaccharins 1138.
Kiliani, H. u. J. Schweissinger. Über Digitogensäure und ihre Abbauprodukte 1830.
Kind, W. s. Stollé 1946, 1947.
Kindscher, Hermann. Verfahren zur Darstellung löslicher Stärke mit Hilfe von Chlorgas 1153.
Kippenberger, C. Neue Apparate zur Maßanalyse. Bürettengestell 379;

neue Apparate zur Maßanalyse. Bürettenverschluß als Ersatz des Quetschhahnes 379.

Kipke, F. s. Scholtz 1636.

Kipping, Frederick Stanley. Organische Siliciumderivate. Darstellung von Alkylsiliciumchloriden 1247; cis-π-Camphanate von d- und l-Hydrindamin 1387.

Kipping, Frederick Stanley s. Tutin 1714.

Kipping, Frederick Stanley u. Arthur Henry Salway. Die räumliche Anordnung der mit dem dreiwertigen Stickstoffatom verbundenen Gruppen 1358.

Kirchner, F. u. R. Zsigmondy. Über die Ursachen der Farbenänderungen 789.

Kirkham, V. H. s. Russell 1056.

Kirkpatrick, H. F. s. Sulman 787.

Kirsanoff, Wassily. Sprengstoff des Sprengeltypus 1774.

Kissling, Richard. Zur Chemie des Tabaks 1989.

Kitt, Moritz. Über alkoholische Kalilauge für die Fettanalyse 1024; über Elaeomargarinsäure 933.

Klages, August. Zur Kenntnis der Styrole. IV. Mitteilung. In Gemeinschaft mit Ch. Stamm 1276; zur Kenntnis der Styrole. V. u. VI. Mitteilung. 1277, 1279; über die Reduktion ungesättigter Phenoläther durch Natrium und Alkohol 1430.

Klages, A. u. S. Heilmann. Arylierte Äthylene und ihre Reduktion zu Arylparaffinen 1290.

Klages, A. u. Ch. Stamm. Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduktion sauerstoffhaltiger Reste 1271.

Klages, A. u. R. Sautter. Über optisch aktive Brenzkohlenwasserstoffe 1284.

Klason, Peter. Über die jodometrische Bestimmung der Phosphorsäure 507; zur Darstellung von Kaliumplatinchlorür 799; Beiträge zur Konstitution der Platinbasen 800.

Klatt, V. s. Lenard 156, 157.

Klaudy, J. Über die Zersetzung von Cementen durch Grundwasser 580.

Klauser, Oskar s. Decker 1860.

Kldiaschwili, A. Einwirkung einiger Fettsäuren auf Stärke 1150.

Kleber, Clemens. Eine einfache quantitative Bestimmung des Formaldehyds und Paraformaldehyds 1089.

Klein, Josef. Chemie. Anorganischer Teil 340.

Kleine, A. Lösungskolben zur Schwefelbestimmung 450; Destillationskolben zur Arsenbestimmung 515.

Kleist, H. s. Molle 1195.

Kley, P. Ein Beitrag zur Analyse der Alkaloide 1838.

Klimont, J. Über den Geruch organischer Verbindungen 810; über die Zusammensetzung des Fettes aus den Früchten der Dipterocarpusarten 1064.

Kling, André. Über das Methylacetolat 1102; über die Oxydation des Acetols 1102; Einwirkung der Derivate organischer Magnesiumverbindungen auf das Acetol und seine Derivate 1252; Einwirkung von Derivaten organischer Magnesiumverbindungen auf Epichlorhydrin 1252.

Kling, André u. Marcel Viard. Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole der Fettreihe 853.

Klobb, T. Arnisterin, ein Phytosterin von Arnica montana 1514.

Klut. Trübung des destillierten Wassers 418.

Knapstein, Carl. Über das Beizen in der Seidenfärberei. Ein Einwand gegen die Arbeit des Herrn Dr. P. Heermann: Beiztheorien und generelle Vorgänge bei den primären Metallbeizungen 1808.

Knecht, Edmund. Ein labiles Nitrat der Cellulose 1165; über das symmetrische Trinitroxylenol 1446; über das Verhalten der Wollfaser gegen einige saure Farbstoffe. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens 1804.

Knecht, Edmund u. Eva Hibbert. Über das symmetrische Trinitroxylenol 1445; zur Kenntnis des Naphtolgelbs S 1461.

Knesch, Franz. Verfahren zur Darstellung von o-Dioxyverbindungen mehrkerniger Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden o-Chinonen 1475.

Knietsch, R. Über die spezifische und Verdampfungswärme des flüssigen Chlors 437; über den Einfluß verdünnter Gase und des Druckes beim Schwefelsäurekontaktverfahren 459; Herstellung reinen komprimierten Stickstoffs für Laboratoriumszwecke 469.

Knight, Nicholas. Notizen über das Weichmachen von hartem Wasser 429; Abscheidung von Magnesiumoxalat gemeinsam mit Calciumoxalat 643.

Knight, S. S. Eine rasche Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Eisen durch Entwickelung 688.

Knoch, M. s. Herz 272.
Knöll, W. s. Weinland 725.
Knösel, Th. Spritzflasche 401; über die Phosphorsäure im Thomasmehl 509.
Knoevenagel, E. Addition von Alkalibisulfit und von schwefliger Säure an ungesättigte Verbindungen 803; Addition von Blausäure an ungesättigte Verbindungen 805; Verfahren zur Gewinnung von Salzen n-dialkylierter Amidomethansulfosäuren 1365; über alkylierte Aminoacetonitrile 1520; über die kondensierende Wirkung organischer Basen 1613.
Knoevenagel, E. u. Friedrich Albert. Kondensation von Vanillin mit Acetessigester und Analogen 1633.
Knoevenagel, E. u. Robert Arnot. Kondensation von Salicylaldehyd mit Cyanessigester, Benzoylessigester und Acetylaceton 1628.
Knoevenagel, E. und Albert Herz. Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonester und Acetylaceton 1624.
Knoevenagel, E. u. Erich Lange. Einwirkung von Cyankalium auf Alkalibisulfitadditionsprodukte ungesättigter Verbindungen 804.
Knoevenagel, E. u. E. Laugensiepen. Kondensationen von Salicylaldehyd und β-Oxy-α-naphtaldehyd mit Acetondicarbonsäure 1627.
Knoevenagel, E. u. Hans Lebach. Über acidylierte aminomethansulfosaure Salze und ihr Verhalten gegen Cyankalium 1518.
Knoevenagel, E. u. Ernst Mercklin. Über alkylierte Aminoacetonitrile 1233.
Knoevenagel, E. u. Siegbert Mottek. Über die kondensierende Wirkung organischer Basen 1642.
Knoevenagel, E. u. Fritz Schröter. Über Kondensationen von β-Oxy-α-naphtaldehyd mit Acetessigester und Analogen 1631.
Knoevenagel, E. und Leonhard Walter. Kondensation aliphatischer Nitrokörper mit aromatischen Aldehyden durch organische Basen 1618.
Knopp, W. Über die Löslichkeitsbeeinflussung von Wasserstoff und Stickoxydul in wässerigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe 267.
Knorr, Eduard. Aktive p-Methoxymandelsäuren 1588.
Knorr, Ludwig. Bemerkungen zur Konstitutionsfrage des Acetessigesters 956; Notiz über den Aminoäthyläther 1176; synthetische Darstellung des Dimethylaminoäthyläthers 1176; zur Kenntnis des Morphins. V. Über neue basische Spaltungsprodukte des Methylmorphomethins: Tetramethyläthylendiamin und Dimethylaminoäthyläther 1854; VI. Dimethylaminoäthyläther als Spaltungsprodukt des Thebaïnjodmethylats und Codeïnonjodmethylats 1855; Aminopyrazole 1907; über die Synthese eines Piperazinderivates durch Polymerisation des Chloräthylamins und über die Zerlegung der quaternären Salze des Piperazins durch Alkalien 2023.
Knorr, L. u. H. Hörlein. Die Ammoniakreaktion von Hantzsch in ihrer Anwendung auf die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters 956.
Knorre, G. v. Über die Verwendung des Nitrosonaphtols in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Eisen und Zirkon 361.
Kob, Eduard. Verbindungs- und Bürettenhahn 379; Rührer 400; Spritzröhren 401.
Kobert, R. Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen 1833.
Koblukow, Iw., A. Salomonow u. A. Galin. Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässerigem Äthylalkohol 50.
Kobosew, L. D. Die Zersetzung einiger Salze der Trichlor- und Tribromessigsäure in Aceton 303.
Kobosew, L. D. s. Timofejew 304.
Koch, A. s. Weinland 719.
Koch, A. A. s. Treadwell 870.
Koch, Berthold s. Bülow 1679.
Koch, Carl s. Paal 2016.
Koch, G. s. Pfeiffer 721.
Koch, H. Zerstörung von Wasserleitungsröhren 696.
Kock, A. C. de. Bildung und Umwandlung von fließenden Mischkristallen 78.
Koehler. Löslichkeit von künstlichem Moschus 1769.
Koehler, F. s. Kiliani 1127.
Köhler, Hippolyt. Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte 831.
Köhler, John. Arsenuntersuchungen 518.
König, Ernst. Über die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen organischer Farbstoffe und ihre Anwendung zur Darstellung photographischer Bilder 178.
König, J. Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten, sowie des Gehaltes gefärbter Lösungen mittels des Dia-

phanometers 399; der gegenwärtige Stand der Beurteilung von Trink- und Abwasser nach der chemischen Analyse 422.

König, J. u. H. Krüss. Erläuterungen zur Feststellung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten mittels des Diaphanometers 399.

König, J. u. P. Rintelen. Die Proteïnstoffe des Weizenklebers und seine Beziehungen zur Backfähigkeit des Weizenmehles 2149; II. Beziehungen zwischen dem Klebergehalt und der Backfähigkeit eines Weizenmehles 2150.

König, Max. Verfahren zur Desinfektion von Saatgetreide mittels Formaldehyds 1094; Verfahren zur Extraktion von pflanzlichen Gerbmaterialien 1824.

König, W. Zur Kenntnis der Einwirkung von Nitrilen auf Carbonsäuren 1194; über eine neue, vom Pyridin derivierende Klasse von Farbstoffen 1975; zur Kenntnis der Pyridinfarbstoffe 1976; Verfahren zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe 1977.

Koenigs, Ernst s. Fischer 1184.

Koenigs, Wilhelm. Über β-Äthylchinuklidin 1990.

Koenigs, Wilhelm u. Alfred Mengel. Einige Derivate des αγ-Dimethylchinolins und des αγα'-Trimethylpyridins 1994.

Koenigs, Wilhelm u. Alfred Müller. Chinolyl-γ-acrylsäure und Chinolyl-α-propionsäure 2000.

Königsberger, J. s. Müller 247, 248.

Körber. Verhalten des Formaldehyds gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln 1089.

Köster, J. Elektrolytische Bestimmung des Mangans 709.

Koethner, P. Probleme der Spektralanalyse für die Chemie 126.

Köthner, P. u. H. Aeuer. Über das Atomgewicht des Jods 444, 445.

Kofoid, R. N. Ein Rückschlagventil für Saugpumpen 386.

Kohler, Elmer P. Die Addition von sauren Sulfiten an Cinnamylidenmalonsäure 1596; Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. I. Reaktionen ungesättigter Aldehyde und ungesättigter Ketone 2071.

Kohler, Elmer P. u. Marie Reimer. Einige Additionsreaktionen von Sulfinsäuren 1348.

Kohlrausch, F. Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn G. A. Hulett 269; die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze in Wasser bei 18° 344.

Kohlrausch, F. u. E. Grüneisen. Das Leitvermögen wässeriger Lösungen für Elektrolyte mit zweiwertigen Ionen 213.

Kohlrausch, F. u. F. Henning. Über das Leitvermögen der Lösungen von Radiumbromid 214.

Kohlrausch, F. u. F. Mylius. Über wässerige Lösungen des Magnesiumoxalats 213.

Kohlschütter, Volkmar. Notiz über die Einwirkung von Stickoxyd auf Chromsalze 722; über komplexe Kupferverbindungen 771.

Kohlschütter, V. u. M. Kutscheroff. Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen 351.

Kohn, Moritz. Über Derivate des Diacetonalkamins 1179, 1180.

Kohn, Moritz s. Franke 865, 1098.

Kohn-Abrest, E. Das Atomgewicht des Aluminiums 660; über Aluminiumpulver und die Oxydation des Aluminiums 660; schnelle Methode zur Bestimmung des metallischen Aluminiums in Aluminiumpulver 664.

Kolb, A. u. E. Davidson. Über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat 442.

Kolbe, G. Bestimmung von freien Alkalihydraten und -carbonaten in Seifen 1076.

Koller, Gustav. Darstellung substituierter Succinimide in wässeriger Lösung 1417; Wechselwirkung zwischen Phtalsäureanhydrid und aromatischen Diaminen 1591.

Kollo, Constantin. Neue Methode zur raschen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch 1045; der Identitätsnachweis organischer Arzneimittel, gestützt auf die Immediatanalyse 1839; spezifisches Gewicht von Eiweiß und Eisentannat 2086.

Kolshorn, Erich. Zur Kenntnis der Aminoketone 1189.

Kondakow, J. Kleine Bemerkungen 1721; zur Geschichte der bicyklischen Thujene 1753.

Kondakow, J. u. V. Skworzow. Weiteres über Thujylderivate 1752.

Konek, Fritz von. Quantitative Phosphor- und Stickstoffbestimmung in organischen Körpern mit Hilfe von Natriumsuperoxyd 501; über elektrische Elementaranalyse 812; Natriumperoxyd in der qualitativen or-

ganischen Analyse; ein einfacher Ersatz der Lassaigneschen Stickstoffprobe 812; „Natriumsuperoxyd-Baryt"-Methode; einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer, schwer verbrennlicher und explosiver Verbindungen 813.

Konek, Fritz von u. Arthur Zöhls. Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd 813, 814; Natriumperoxyd in der organischen Analyse 814.

Koninck, L. L. de. Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Wage 38; zur Wahl des Oxydationsmittels für Eisenoxydulsalze in Rücksicht auf die titrimetrische Bestimmung oder Trennung von Mangan 686; über die direkte titrimetrische Bestimmung des Mangans in Gegenwart von Eisen mittels Kaliumpermanganats; Verfahren Guyart-Volhard-Wolff. Bestimmung des Titers der Flüssigkeit 707; zur Fällung der Kupferoxydsalze durch Kalilauge 765.

Konowalow, M. Über die Ähnlichkeit zwischen den Eisensalzen organischer Säuren und den Salzen der Nitroverbindungen 899; Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Halogenverbindungen 1344.

Konowalow, M. u. Orlow. Über die Säuren, welche bei der Nitrirung durch verdünnte Salpetersäure erhalten werden. I. Die Tertiärbutyltoluylsäure (1, 3, 5) 1562.

Konowaloff, M. u. Sentschikowsky. Nitrierung des Tolyl-p-Nitromethans 1344.

Konowalow, M. J. Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Haloidverbindungen 849; Synthese von Alkoholen mit Hilfe von magnesiumorganischen Verbindungen (nach Grignard). II. 852; Untersuchungen auf dem Gebiete der Stickstoffverbindungen der Menthanreihe 1746.

Konowalow, M. J. u. N. Manewsky. Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohole. III. Mitteilung 1485.

Konsortium für elektrochemische Industrie, Nürnberg. Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse 252; Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid 844.

Kopitsch, H. s. Wolff 1947.

Koppe-Husmann. Anfangsgründe der Physik 1.

Koppel, J. Die allotropen Modifikationen der Elemente 16; Stabilität und Löslichkeitsverhältnisse der Cerosulfathydrate 609.

Korn, A. u. E. Strauss. Über eine Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisierungswärme der Metalle 230.

Korndörfer, Georg. Über den Bromschwefel 453; über das Kreatinin 1201; über das Isokreatinin 1201; Untersuchungen über das Glycocyanin und das Glycocyanidin 1200.

Korschun, G. Einwirkung von Hydrazin auf Diacetopropionsäureester 967; die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester 969; Synthese des Methylesters der 2, 5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure 1884.

Kosanetzky, P. s. Melikow 535.

Kossel, H. u. A. D. Dakin. Beiträge zum System der einfachsten Eiweißkörper 2091; über Salmin und Clupeïn 2092; über die Arginase 2134; weitere Untersuchungen über fermentative Harnstoffbildung 2134.

Kostanecki, St. von Dobrzyński 1961; s. Jochum 1957; s. Juppen 1964; s. Katschalowsky 1959, 1961.

Kostanecki, St. v. u. S. Kugler. Synthese eines Isomeren des Fisetins 1966.

Kostanecki, St. v. u. V. Lampe. Synthese des 2-Oxyflavonols 1959; eine zweite Synthese des Chrysins 1960.

Kostanecki, St. v., V. Lampe und J. Tambor. Synthese des Galangins 1960; Synthese des Fisetins 1965; Synthese des Cämpferols 1966; Synthese des Quercetins 1967.

Kostanecki, St. v. u. A. Ottmann. Synthese des 2, 3'-Dioxyflavonols 1962.

Kostanecki, St. v. u. O. Schleifenbaum. Über das 3, 4, 3'-Trioxyflavonol 1965.

Kostanecki, St. v. u. M. L. Stoppani. Synthese des 3-Oxyflavonols 1960; Synthese des 2, 4'-Dioxyflavonols 1962.

Kostanecki, St. v. u. W. Szabránski. Synthese des Flavonols 1958; Synthese des Flavanons 1958.

Kostanecki, St. v. u. A. v. Szlagier. Über das 3, 2'-Dioxyflavonol 1963.

Kostanecki, St. v. u. J. Tambor. Versuche zur Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe 1957.

Kostanecki, St. v. u. A. Widmer. Über das 3, 3'-Dioxyflavonol 1963.

Kostytschew, S. Atmungsenzyme der Schimmelpilze 2119.
Kosutány, Th. Über Weizen und Weizenmehle. 2. Mitteilung 2148.
Kotake, Y. s. Mochizuki 2095.
Kotte, F. Untersuchung von Kohlen mittels Röntgenstrahlen 544.
Kousnetzow, A. s. Moissan 731.
Kowalski, J. de u. B. Zdanowski. Neue Methode zur Messung flüssiger elektrolytischer Widerstände und einige Anwendungen 222.
Krämer, Hans s. Grossmann 730.
Kraencker, Jacob s. Fittig 994.
Krafft, F. Über Vakuumerzeugung ohne stark wirkende Pumpen 385.
Kraft, F. Über das Filmaron, die anthelmintisch wirkende Substanz des Filixextraktes 1836.
Kraft, L. s. Beythien 433.
Kramers en Aarts. Verfahren zur Erzeugung von Kohlenoxydwassergas und Wassergas in kontinuierlichem Betriebe 549.
Kraus, A. Untersuchungen über die Haltbarkeit der Margarine mit besonderer Berücksichtigung des Versands in die Tropen 1056.
Kraus, A. u. Max Müller. Über den Einfluß der Herstellung, Verpackung und des Kochsalzgehaltes der Butter auf ihre Haltbarkeit mit besonderer Berücksichtigung des Versands in die Tropen 1049.
Krause, E Verfahren und Vorrichtung zum Auflösen von Chemikalien für die Wasserreinigung mit Hilfe von Druckluft 419.
Krauss, R. Über Halogensubstitutionsprodukte der α- und γ-Truxillsäuren 1599.
Krebitz, Peter. Verfahren zur Darstellung einer unlöslichen Seife, deren Beschaffenheit eine leichte Abscheidung des Glycerins ermöglicht 1074.
Kreis, Hans. Farbenreaktionen fetter Öle. III. Mitteilung 1014.
Kreis, Hans u. August Hafner. Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride 1011.
Krell, Fritz. Siloxikon, ein neues feuerbeständiges Material 585.
Kremann, R. Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. I. 285; über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze 285; über die additionellen Verbindungen des Nitrosodimethylanilins 286.
Kremann, R. s. Küster 490.
Kremer, Ch. Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern durch Einblasen eines heißen Luftstromes 471.
Kremers, Edward. Amerikanisches Fichtenteeröl 1765.
Kremers, E. u. J. W. Brandel. Bestimmung des Citrals in ätherischen Ölen 1764.
Kretzschmar, Horst. Über die Einwirkung von Brom auf Alkali und über die Elektrolyse der Bromalkalien 444.
Krey. Pyridinbasen im Braunkohlenteer 1313.
Krieger, A. s. Scholl 1699, 1700.
Krische, Paul. Wie studiert man Chemie 6.
Krische, Paul s. Manchot 1658.
Kröhnke, Otto s. Biltz 110.
Kropatschek, Wilhelm. Methoxylbestimmung 818.
Kropf, Fritz. Versuche über automatische Sauerstoffanzeige im Leuchtgase 547; über Kondensationen des Cotarnins 1858.
Kropf, F. s Liebermann 1857.
Kroupa, Gustav. Einfluß der Verunreinigungen auf die physikalischen Eigenschaften des Kupfers 760.
Krühn, Waldemar s. Behrendt 355.
Krümmel, H. Über das Raffinieren von Cottonöl 1063.
Krüss, H. s. König 399.
Kruis, Karel s. Rayman 2121.
Krull, Fritz. Die Verwendung von Aluminiumdraht für elektrische Leitungen 661.
Kubessa, Richard. Brauverfahren für in Gries, Mehl und Hülsen zerlegtes Malz 881.
Kühl, Hugo. Bestimmung der Verseifungszahl des Bienenwachses nach v. Hübl 1078.
Kühling, O. Karl Heumanns Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie zum Gebrauch bei Universitäten, technischen Hochschulen und höheren Lehranstalten 340; das Kaliumtetroxalat als Titersubstanz 374.
Kühn, A. Thermometer mit verstellbarer Skala 114.
Kühne, K. A. Verfahren zur Darstellung von Silicium und Bor in kristallinischer Form 566.
Kuenen, J. P. Zur Theorie der Destillation von Gemischen 37.
Künkler, A. Pfälzer Rohpetroleum 824.
Küppers, Ernst s. Biltz 844, 846.

Küspert, F. Darstellung des Acetylensilbers 838.
Küster, William. Über die nach verschiedenen Methoden hergestellten Hämine, das Dehydrochloridhämin und das Hämatin 2098; Einwirkung von siedendem Anilin auf Hämin 2099.
Küster, William u. Karl Haas. Zur Kenntnis des Hämatins 2098.
Küster, F. W. Zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen. 3. Die isomorphen Mischungen von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol und von s-Trichlorphenol mit s-Tribromphenol 93; Beiträge zum Schwefelsäurekontaktverfahren 312; Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen 463; Darstellung von reinem Natriumhydroxyd für den Laboratoriumsgebrauch 622; über eine neue Methode zur Bestimmung des Zinks in Zinkerzen 739.
Küster, F. W., M. Grüters und W. Geibel. Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen 367.
Küster, F. W. u. R. Kremann. Über die Hydrate der Salpetersäure. Eine Antwort an Herrn Hugo Erdmann 490.
Küylenstyerna, H. G. v. Über die Galbanumsäure 1819.
Kufferath, A. Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers 760.
Kufferath, A. u. W. Merckens. Neue Strahlen in Harzen 202.
Kugler, S. s. Kostanecki 1966.
Kuklin, E. Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl und im Ferrowolfram 694.
Kunckell, Franz. Über einige Nitrohalogen- und Nitroaminobenzophenone 1654; über das 2′-Oxy-5′-acetaminobenzalacetophenon 1663.
Kunckell, F. u. K. A. Stahel. Das Isoamenylbenzol und -toluol 1283.
Kunschert, F. Untersuchung komplexer Zinksalze 743; Untersuchungen von Lösungen des Kupfers im Cyankalium 769.
Kunst, J. s. van Dijk 259.
Kunz, George F. s. Baskerville 190.
Kunz, George F. u. Charles Baskerville. Wirkung von Radium, Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht auf Mineralien 189.
Kunz, Ludwig. Die spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen 121.
Kunze, A. u. K. Danziger. Verfahren zur Abscheidung des in der Zinkblende als Schwefelkies enthaltenen Eisens 734.
Kunz-Krause, Hermann. Über das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreich 1818; zur Geschichte und Ausführung des mikroskopischen Blutnachweises nach L. Teichmann 2097.
Kunz-Krause, Hermann u. Paul Schelle. Über die Cyklogallipharsäure, eine neue in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure 1818.
Kurbatow, W. J. Zur Frage der Struktur des gehärteten Stahls. I. Reagenzien zur Unterscheidung verschiedener Phasen (mit einer Tabelle) 681.
Kurnakow, N. S. Eine neue Form des Registrierpyrometers 116.
Kurt, H. s. Mai 363.
Kurtek, Adalbert. Verfahren, Sera für den Nachweis bestimmter Blutarten, Eiweißarten u. dgl. herzustellen 2081.
Kusel, Hermann. Isocarbostyrilderivate mit m-substituiertem Benzolkern 1999.
Kusserow, Reinhold. Verfahren zur Verbesserung der Maisch- und Gärführung mittels unterschwefligsaurer Salze 878.
Kutscher u. Lohmann. Die Endprodukte der Pankreasselbstverdauung. III. Mitteilung 2082.
Kutscher, Fr. u. Otori. Ein Apparat für Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender Substanzen 808; Nachweis des Guanidins unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern 1199, 2082.
Kutscher, Fr. u. Martin Schenck. Oxydation von Eiweißstoffen mit Calciumpermanganat 2106.
Kutscheroff, M. s. Kohlschütter 351.
Kym, O. Zur Kenntnis einiger Benzimidazole und deren Farbstoffderivate 1935.

Labendzinski, St. s. Abegg 66.
Laborde, A. s. Curie 199.
Laborde, J. Das Ferment der Krankheit der schal gewordenen oder umgeschlagenen Weine 2122.
Laby, T. H. Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt durch Bleioxyd (Fields Methode) 701.

Lacombe, H. Neue Methode zur Fraktionierung der Ceriterden 612.
Lacombe, H. s. Urbain 605, 614, 615.
Ladenburg, Chemische Fabrik. Verfahren zur Trennung der Phenole des Steinkohlenteers von den Neutralölen 1430; Verfahren zur Darstellung von m-Kresol aus Rohkresol 1442; Verfahren zur Trennung von m-Kresol und p-Kresol 1442.
Ladenburg, A. Reindarstellung des Isostilbazolins 1992.
Ladenburg, A. u. W. Herz. Über die Benzylimide der Äpfelsäure 1207.
Ladner, Gustav s. Schmidt 1321, 1330, 1711.
Lafitte, V. de. Untersuchung von Chloraten 442.
Lagerlöf, Daniel. Thermochemische Studien 124.
Laidlaw, P. P. Einige Beobachtungen über Blutfarbstoffe 2095.
Laire, de u. Co. Chemisch reines α- und β-Ionon 1644.
Lalou, G. s. Charabot 1754, 1768.
Lamb, Arthur Becket s. Baxter 741.
Lamb, Chas. Ameisensäure in der Lederfärberei 1810.
Lambert, M. Einfluß einiger chemischer und osmotischer Vorgänge auf die Phosphorescenz 155.
Lambling, E. s. Donzé 1209.
Lambotte, Emil s. Curtius 1534.
Lambrecht, Rudolf u. Hugo Weil. Über farblose Salze der Triphenyl- und Diphenylcarbinole 1488; Notiz über eine rasche Unterscheidung von Rosanilin und Pararosanilin 1503; über ein farbloses Chlorhydrat des Rosanilins 1503.
Lami, Pio. Das Kaliumpercarbonat, seine Reinigung und Art der Anwendung, um Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten 407; Verhalten der Alkaliseifen in wässeriger Lösung, ihre Vereinbarkeit mit Medikamenten und ihre Wirkung 1074.
Lampe, V. s. Kostanecki 1959, 1960, 1965, 1966, 1967.
Lancon, J. s. Urbain 1022.
Landauer, Edmond. Untersuchungen in der Gruppe des Phenylacridins 2004.
Lander, George Druce. Iminoester und verwandte Verbindungen, die den substituierten Oxamestern entsprechen 1395.
Lander, George Druce und Harry Edwin Law s. Amidochlorjodide 1418.
Lando, G. s. Pfeiffer 721.
Landsiedl, Anton. Rückflußkühler mit Außen- und Innenkühlung 393; zur Dumasschen Stickstoffbestimmung 815.
Landsiedl, Anton s. Bamberger 2153.
Lane, Joseph s. Meldola 1390.
Lane, N. J. Die Konstanten von Kokosnußfett 1067.
Lang, W. R. u. C. M. Carson. Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Chromichlorid 720; einige Verbindungen des Chromchlorids mit substituierten Ammoniaken 720.
Lang, W. R. u. E. H. Jolliffe. Notiz über die Einwirkung von Methylamin auf Chromichlorid 720.
Langbein, G. u. Co. Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern 251.
Lange, Erich s. Knoevenagel 804.
Langensiepen, E. s. Knoevenagel 1627.
Langer, Th. Kohlensäure im Bier 883.
Langevin, Paul u. Eugène Bloch. Über die Leitfähigkeit von Gasen in einer Flamme 205.
Langmaid, J. F. s. Jackson 1339.
Langstein, L. Die Kohlenhydratgruppe des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins 2086.
Lapp, Valentin. Verfahren zur Würzegewinnung aus Maische, welche aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmaischung beider Bestandteile hergestellt ist 881.
Lapworth, Arthur. Einwirkung von Halogenen auf Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten 1101; Reaktionen, welche die Addition von Cyanwasserstoff an Kohlenstoffverbindungen betreffen. II. Cyanhydrine, betrachtet als komplexe Säuren 1231. III. Einwirkung von Kaliumcyanid auf Mesityloxyd 1232; Bemerkung über die Addition von Cyanwasserstoff an ungesättigte Verbindungen 1232.
Lapworth, Arthur s. Bowack 1192; s. Hann 960, 1642, 1660.
Larguier des Bancels s. Henri 330.
Larsen, Halfdan s. Goldschmidt 324.
Lassen, W. Verfahren zur Darstellung von o-Chlorphenol 1434.
Last, E. s. Dilthey 2071.
Laszlóffy, Aladar v. s. Somlo 2112.
La Torre, Antonio s. Ullmann 2007.
Lattermann, A. s. Erlenmeyer 1576.
Lauch, Richard. Darstellung dunkelblauer bis schwarzer Schwefelfarbstoffe 2014.

Lauder, Alexander s. Dobbie 295.
Launay, L. de. Verteilung der chemischen Elemente in der Erde und eine mögliche Beziehung zu den Atomgewichten 17; die Rolle des Phosphors in Minerallagern 499.
Lauth, Charles. Über die Oxydation des o-Nitrotoluols 1340; alkaliechte Farbstoffe des Triphenylmethans 1504.
Laval, G. de. Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Zink im elektrischen Strahlungsofen 736.
Lavaux, J. Einwirkung von Methylenchlorid und Aluminiumchlorid auf Toluol 1272.
Laves, C. Herstellung eines Eiweißpräparates aus Vogeleiern 2085.
Law, H. D. s. Perkin 1273.
Laws, Harry Edwin s. Lander 1418.
Laxa, O. Über Milchschokoladen 1228.
Leach, Albert E. Zusammensetzung und Verfälschung von gemahlenem Senf 2155; Zusammensetzung der Curcuma 2156.
Leach, Albert E. und Hermann C. Lythgoe. Cideressig und Vorschläge zu seiner Prüfung 911; eine Vergleichsrefraktometerskala zum Gebrauch für Fette und Öle 1015; der Nachweis von gewässerter Milch 1039.
Leach, Frederick Peacock s. Tilden 1748.
Lebach, Hans s. Knoevenagel 1518.
Lebeau. Darstellung der Metallsilicide 587.
Lebeau, P. Zersetzung eines Gemenges von Calciumcarbonat und Alkalicarbonat unter dem Einfluß der Hitze und des Vakuums 619; Bildung isomorpher Gemische von Kalk und Lithion 645.
Le Bel, J. A. Über die Konstitution des Ammoniums 473.
Le Blanc u. C. F. Carrier. Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat 258.
Le Blanc, M. u. Mario G. Levy. Über die Passivität des Nickels 248.
Leboucq, G. s. Vandevelde 2131.
Le Chatelier, H. Die Klassifikation in der Chemie 273; Barytcemente 580.
Leclère, A. Methode zur Trennung von Aluminium und Eisen durch Verwendung von Ameisensäure 665.
Le Clerk, J. A. u. W. L. Dubois. Bestimmung des Schwefels und der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln 2165.
Lecocq, Em. Eine neue Reaktion des Molybdäns 724.
Leconte, E. Verwendung der Elektrolyse zur Fabrikation von Stärkemehl und stärkemehlhaltigen Stoffen 1150.
Lecoq de Boisbaudran. Über das Element Z_δ 616.
Lederer, L. Verfahren zur Herstellung hornartiger Produkte 1168.
Leduc, E. Verhalten der hydraulischen Bindemittel im Meerwasser 585; eine einfache Schnellmethode zur Unterscheidung von fettem und hydraulischem Ätzkali 644.
Lees, Frederick Herbert. Einige Derivate des Umbellulons 1768.
Lees, Frederick Herbert s. Power 1767.
Lefeldt, M. Erfahrungen über Urtitersubstanzen und Normalflüssigkeiten 372.
Léger, E. Über den Zucker der Aloine 1835; Bestimmung einfacher Drogen. Alkaloidhaltige Drogen 1840; die Reaktion zum Nachweis des Chinins von J. J. André 1844; Bestimmung des Chinins in seinen Mischungen mit den anderen Chinaalkaloiden 1845.
Legler, L. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums 643; eine neue Härtebestimmungsmethode für Wässer 429.
Lehmann. Apparat zur Demonstration des chemischen Gleichgewichtes 404.
Lehmann, A. s. Walther 2040.
Lehmann, E. s. Traube 1007.
Lehmann, Hans. Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektra der Elemente 130.
Lehmann, Paul u. Hermann Stadlinger. Hilfstabellen zur raschen Berechnung des ursprünglichen Extraktgehaltes der Bierwürze nach der Formel $e = \frac{100\,(E + 2{,}0665\,A)}{100 + 1{,}0665}$ 883.
Lehnkering, Paul. Furfurolreaktion bei Sesamölen 1073.
Lehrmann, Wilhelm. Zur Prüfung von Liquor ferri sesquichlorati und Liquor ferri sulfurici oxydati 697.
Leighton, A. E. s. Macnab 819.
Leipprand, Fritz s. Schmidt 847, 848.
Lemaire, L. Einheitsmethode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten 452.
Lemaire, P. Schneller Nachweis einer Wachsfärbung 1078.

Lemaitre, H. Bestimmung von Natriumperchlorat im Natronsalpeter des Handels 623.

Lemeland, P. Über das Gummi von Mangifera indica L. 1158; über das Gummi von Cochlospermum gossipium D. C. 1158.

Lemmermann, Otto u. G. Linkh. Über den Einfluß der Fütterung auf die Beschaffenheit des Körperfettes 1013; Einfluß der Futtermittel auf die Milchsekretion und die Zusammensetzung der Milch 1031.

Lemmermann, O. u. F. Moszeik. Einfluß der Futtermittel auf die Beschaffenheit des Milchfettes 1031.

Lemoult, P. Bemerkung zu einer neuen Serie calorimetrischer Bestimmungen 124; über die Berechnung der Verbrennungswärme einiger organischer Stickstoffverbindungen 124; allgemeine Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen und ihrer Konstitution; Berechnung der Verbrennungswerte 125; über ein Reagens auf Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff 502; über einige Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure 506; über eine kristallisierte Verbindung von Bleiacetat mit -thiosulfat 758; Verbrennungswärme der schwefelhaltigen organischen Verbindungen. Bemerkungen über die Halogenverbindungen 809; experimentelle Untersuchungen über einige cyklische Amine 1356; Einwirkung von PCl_5 auf einige primäre cyklische Amine beim Siedepunkt. Reduktion von PCl_5 unter Bildung von Phosphor 1398; über die Phosphor-Stickstoffbasen vom Typus $(RNH)_3P{=}NR$ 1398; über den Abbau einiger sekundärer cyklischer Amine 1399; über das Orthophosphorsäureanilid und seine Homologen; von der Nichtexistenz der Verbindung $C_6H_5NH{-}P{\equiv}(NC_6H_5)_2$ 1399.

Lenard, P. u. V. Klatt. Über die Erdalkaliphosphore. Einfluß der Temperatur 156; über die Erdalkaliphosphore 156, 157.

Lendrich, K. Gefärbte Hülsenfrüchte 2153.

Lenhard, Wolfgang s. Curtius 1540.

Lenher, Victor. Löslichkeit von Gold in gewissen oxydierenden Reagenzien 788.

Lenormand, C. Die Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern. Unzulässigkeit des Filtrierens durch Papier vor der Analyse 432.

Lepel, F. v. Beziehungen zwischen Flammenbogen, Temperatur u. Ausbeute an Stickoxyden aus der Luft bei elektrischen Entladungen 484; zur Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Flammenausbeute bei Teilung der Flammenbahn 485.

Lepère, Erich s. Fittig 903.

Lepeschkin, W. W. Der mathematische Ausdruck der Geschwindigkeit des einseitigen Wasserstromes durch die Zelle nach dem ersten und dritten Schema von Pfeffer 52.

Lepetit, Roberto. Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus dem Farbstoff des Blauholzes und Formaldehyd 1803; zur Analyse von Gerbmaterialien 1826.

Lepetit, Roberto u. Carlo Carta Satta. Über das Verhalten von Salzen der schwefligen Säuren in Gerbstoffextrakten bei Gegenwart von Luft 1824.

Lerat, R. Oxydation des Vanillins durch das oxydierende Ferment der Pilze und des arabischen Gummis 2130.

Lerch, F. v. s. Nernst 207.

Leroux, H. Tetrahydro- und Dekahydronaphtalin 1268.

Leschtsch, Marie. Gärung und Atmung verschiedener Hefearten in Rollkulturen 2119.

Leske, Wilhelm. Unterscheidung von künstlichem u. natürlichem Citronensaft 1764.

Lespieau. Über die β-Brombuttersäure 915; über das Oxycrotonsäurelacton und die substituierten Crotonsäuren 921; über den γ-Chloracetessigester 957.

Lesser, Rudolf. Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten aromatischer Amine aus den entsprechenden Phtalimiden 1377.

Lester, O. C. Die Absorptionsbanden des Sauerstoffs im Sonnenspektrum 137.

Le Sueur s. Rondel Le Sueur 925.

Le Sueur, Ernst A. Notiz über die fraktionierte Kondensation von Luft in Hinsicht auf die kommerzielle Produktion von Sauerstoff 408.

Letsche, E. s. Dimroth 1936.

Leuba, August. Bestimmung des Hydroxylamins durch Eisenalaun und Kaliumpermanganat 482; Einwirkung von Salpetersäure und Essigsäure auf Alkalichromate 717.

Leuba, Auguste s. Duparc 716.

Leuchs, Hermann u. Umetaro Suzuki. Synthese von Polypeptiden. VI. Derivate des Phenylalanins 1560.
Levene, P. A. Die Endprodukte der Selbstverdauung tierischer Organe 2083; Darstellung und Analyse einiger Nucleïnsäuren. VII. Mitteilung 2092; die Autolyse tierischer Organe 2094; Spaltung der Gelatine. II. u. III. Mitteilung 2106.
Levene, P. A. und L. B. Stookey. Über das Pankreasnucleoproteïd 2094.
Levi, A. Bestimmung des Kaliums in Böden 627.
Levi-Bianchini, Leone. Der kritische Punkt verdünnter Salzlösungen 47.
Levites, S. Materialien zum Studium des Koagulierungsprozesses. Über die innere Reibung kolloidaler Lösungen. (IV. Mitteilung) 104; über Desamidoalbumine 2084.
Levy, Leo s. Curtius 1533.
Levy, Mario G. s. Le Blanc 248.
Levy, Fritz. Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot. XII. Neue Beiträge zur Bakteriologie der Mehlteiggärung und Sauerteiggärung 2150.
Levy, Walter s. Rosenheim 1645.
Lewin, D. s. Wender 2129.
Lewino, Paul s. Willgerodt 1332.
Lewinski, Johann. Beobachtungen über den Gehalt des Blutplasmas an Serumalbumin, Serumglobulin und Fibrinogen 2103.
Lewis, William Henry s. Chattaway 1654, 1683.
Lewkowitsch, J. Zur Theorie des Verseifungsprozesses 1023; Unterscheidung der Leinöle von gekochten Ölen 1067; Charakteristik von Mandelöl und verwandten Ölen 1068.
Ley, Herm. Eine neue Weinsäurebestimmungsmethode 1006; über innere Metallkomplexsalze 1181.
Ley, H. u. Chr. Heimbucher. Über die Quecksilberionenkonzentration in der Kalomelelektrode und die Löslichkeit des Kalomels 775.
Leys, A. Verfahren zum Nachweis von Fluoriden und anderen antiseptischen Mitteln in der Butter 1051.
L'Hôte, L. Über Gegenwart und Nachweis von Cadmium in Silberwaren 782.
Lidholm, Hj. Phosphorbestimmung im Calciumcarbid 650; Schwefelbestimmung im Calciumcarbid 650.
Liebermann, C. u. A. Glawe. Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure 1503; über die Kondensation des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen 1857.
Liebermann, C., A. Glawe und S. Lindenbaum. Über Alkyloxanthranole 1660.
Liebermann, C. u. F. Kropf. Über Kondensationen des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen 1857.
Liebermann, C. u. S. Lindenbaum. Über die Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden 1478, 1479.
Liebermann, C. u. B. Pleus. Zur Geschichte der Anthrachinon-α-monosulfosäure 1696; zur Thiophenreaktion mit Nitroseschwefelsäure 1878.
Liebermann, C. u. H. Voswinkel. Kondensation der Cochenillesäure mit Bernsteinsäure 1610.
Liebermann, Leo. Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen 331; Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch die Fermente des Malzauszuges 331; Guajakreaktion des Blutes 332; Guajakreaktion des kolloidalen Platins 332; über die Guajakreaktion und über das Terpentinöl 332; Wasserstoffsuperoxydkatalyse einiger Pflanzenextrakte 332; Wasserstoffsuperoxydkatalyse mit Extrakten tierischen Ursprungs 332; zur Kenntnis der Fermentwirkungen 2110.
Liebermann, Leo u. Wilhelm v. Genersich. Katalytische Wirkung des kolloidalen Platins auf Wasserstoffsuperoxyd 331.
Liebig, Hans v. Zu der neuen Esterifizierungsmethode für organische Säuren nach A. Werner u. W. Seybold 902.
Liebig, Heinrich v. s. Vorländer 1665.
Liebig jun., Max. Über chemische und physikalische Eigenschaften einiger Bleifarben und der zu ihrer Darstellung verwendeten Rohstoffe und Hilfsrohstoffe nebst ihrer Analyse und Betriebskontrolle 754.
Liebrecht, A. Über Isoform 1437.
Liechti, Paul u. Ernst Ritter. Anwendbarkeit der Schloesingschen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen 495.
Lilienfeld s. Warburg 468.
Lilienfeld, M. Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Amidokohlenwasserstoffen 1169.
Lincoln, A. T. Das ternäre System: Benzol, Essigsäure und Wasser 292.
Lincoln, A. T. u. Perry Barker. Die Bestimmung der Phosphate in natürlichen Wässern 426.
Linde, O. Zum Nachweis von Curcuma 1801.

Lindenbaum, S. s. Liebermann 1478, 1479, 1660.
Lindenhayn, Hans s. Wolff 2031.
Linder, S. E. s. Carpenter 449.
Linder. Bestimmung der Anzahl der wilden Hefen in der Stellhefe. Bemerkung zur Arbeit von Carl Bergsten 2117.
Lindet, Ammann u. Houdet. Über die fortschreitende Reifung der Käse 1059.
Lindet, L. Beschleunigende und verzögernde Einflüsse gewisser Körper auf die Rostbildung 310; über die Inversion des Zuckers 1140; die Kohlenhydrate der Gerste und ihre Umwandlungen während des Keimens in der Praxis 1150.
Lindet, M. Über die Wahl eines Konservierungsmittels für Milchproben zur Analyse 1035.
Lindet u. P. Marsais. Über das Verhältnis von Alkohol zur Kohlensäure im Verlaufe der Gärung 2120.
Lindner, P. Eine einfache, leicht ausführbare Methode zur Orientierung über den Eiweißgehalt der Gerste mit Hilfe der Pappenheimerschen Triacidlösung 2152.
Ling, Arthur R. s. Davis 2125.
Ling, Arthur R. u. Theodore Rendle. Die Zuckerarten des konzentrierten Malzextraktes 1137.
Linkh, G. s. Lemmermann 1013, 1031.
Lintner. Bewertung der Braugerste nach der Analyse 2151.
Lipp, A. u. J. Richard. Einwirkung von Formaldehyd auf α-Picolin 1982.
Lippe, J. v. d. Verfahren zur Erzeugung von Cementstahl 678.
Lippmann, Edmund O. von. Die Chemie der Zuckerarten 1121; über das Vorkommen von Vanillin 1633; zur Nomenklatur der Enzyme 2109.
Lippmann, E. u. R. Fritsch. Studien in der Anthracenreihe. I. Über Dibenzylanthracen und seine Derivate 1295.
Lipschitz, Alfred s. Goldschmiedt 1585.
Litterscheid, F. M. Über einige Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin 770; Einwirkung von Methylamin und Dimethylamin auf Furfurol 1875.
Litterscheid, F. M. u. K. Thimme. Einige Reaktionen der Chlormethylalkyläther 887; Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wässerige Formaldehydlösung und Trioxymethylen 1090.
Litzendorff, J. s. Schenck 328, 846.
Liveing, G. D. Wahrscheinliche Anwesenheit der neu entdeckten Gase der Erdatmosphäre in der Sonne 17.
Liverseege, J. F. Dorschlebertran und andere Fischöle 1030.
Livingstone, J., R. Morgan u. W. Kanolt. Verbindung der Lösungsmittel mit den Ionen 63.
Locke, James u. Jacob Forssal. Einwirkung von Ammoniak auf Kupfersulfatlösungen 767.
Lockyer, N. Eine Beziehung zwischen den Spektren der Sonnenflecke und der Sterne 135.
Locquin, René. Über synthetischen Isoamylalkohol und käuflichen Amylalkohol 859; Verfahren zur Charakterisierung der Fettsäuren 908; über die α-Oximidoester und -säuren oder die Oxime der Homobrenztraubensäure und ihrer Ester. IV. 949; über die α-Ketonsäuren und -ester oder die Homobrenztraubensäureverbindungen 951; über die Bereitung α-monosubstituierter Acetessigester 959; über einige Homologe des Butyryl- und Isovalerylessigesters 965; über einige Homologe des Caproyl- und Isocaproylessigesters 966; einige neue Monoxime und Dioxime der α-Diketone 1115; über einige neue Diketone 1116; über Pyrazolone, welche sich von α-monosubstituierten Acetessigestern ableiten 1915.
Locquin, René s. Bouveault 946, 947, 948, 950, 952, 958, 1115, 1116, 1187.
Loczka, Josef. Gasentwickelungsapparat 387.
Lodholz, Friederich. Verfahren zur Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Samen durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Ferments in Gegenwart von Wasser 1828.
Löb, Walther. Pyrogene Reaktionen und Dissoziationsvorgänge 291; Bemerkung über Ionenreaktionen in der organischen Chemie 320; zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure 553; pyrogene Reaktionen und Dissoziationsvorgänge 802; Bemerkung über Ionenreaktionen in der organischen Chemie 1024; die elektrolytische Darstellung von Azofarbstoffen 2039; zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure 2143.
Löb, W. u. R. W. Moore. Die Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols 249.

Löb, Walter u. Jos. Schmidt. Bedeutung des Kathodenmaterials für die Reduktion des m- und p-Nitrotoluols 1341.
Loebe, Richard s. Müller 845.
Loebl, E. s. Scheuble 850.
Löffler, Karl. Derivate des α-Picolyl- und α-Picolylmethylalkins 1981; II. Teil. Beitrag zur Kenntnis der Coniceïne 1982
Loeffler, P. s. Kiliani 1009, 1138.
Löster, Heinrich. Herstellung von Schwefelfarbstoffen 2014.
Loevenhart, A. S. Über die Gerinnung der Milch 1046.
Loevy, Hermann s. Sachs 1400.
Loevy, J. Die wichtigsten Fortschritte in der Metallurgie des Goldes am Witwatersrand während der letzten fünf Jahre 785.
Löwe, Max s. Thiem 549.
Löwenstein, L. Galvanisches Element, bei dem das Hinüberwandern der Depolarisationsflüssigkeit nach der negativen Polelektrode durch eine flüssigkeitsdurchlässige metallische Zwischenwand gehemmt wird 238.
Löwenthal, O. s. Ullmann 1286.
Loewy, A. Dissoziationsspannung des Oxyhämoglobins im menschlichen Blute 2096.
Loewy, A. und C. Neuberg. Zur Kenntnis der Diamine 1174.
Löwy, Richard. Untersuchung des Extraktionsbienenwachses 1078.
Lohmann, C. E. Julius. Extraktionsapparat für große Mengen Pflanzenpulver 395.
Lohmann, J. s. Gutbier 465.
Lohmann s. Kutscher 2082.
Lohmann, Paul. Selbstentzündung von Benzin im pharmazeutischen Laboratorium 822.
Lohmann, W. Die Unterscheidung von destilliertem und gewöhnlichem Wasser in künstlichem Mineralwasser 420.
Lohr, E. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriums mit der Induktionswage 207.
Lohrisch, Hans s. Simon 1162.
Long, John H. Die elektrische Leitfähigkeit des Harnes in Beziehung auf dessen chemische Zusammensetzung. II. Mitteilung 1207; einige Probleme, die Gärung betreffend 2109.
Longinescu, G. G. Polymerisation der Molekeln im festen und flüssigen Zustande 36.
Lorenz, Richard u. G. Fausti. Notiz über die Bestimmung einer Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares 212.
Lortet u. Hugounenq. Analyse des Natrons aus den Urnen von Maherpra (Theben 18. Dynastie) 622.
Losanitsch, S. M. Die radioaktiven Cinnabaryte 197.
Lossen, W. Verfahren zur Chlorierung der Benzoësäure 1543.
Lo Surdo, Antonio. Die vermeintlichen Gewichtsänderungen bei einigen chemischen Reaktionen 8.
Louguinine, W. Thermische Studien über den Salicylaldehyd 36.
Lowe, Frank Harold s. Crocker 1196.
Lowry, Thomas Martin. Studien zur dynamischen Isomerie. III. Löslichkeit als Mittel zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse dynamischer Isomeren. Gleichgewicht in Lösungen von Glucose und Galactose 1132.
Lowry, Thomas Martin und William Robertson. Studien zur dynamischen Isomerie. II. Löslichkeit als Mittel zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse von dynamischen Isomeren. Gleichgewicht zwischen normalen und Pseudonitroderivaten des Camphers 1733.
Lublin, Jarl. Dinitrile und Amylnitrit 1521.
Lucas, L. Verfahren zur Reinigung der Zinklaugen von Eisen- und Manganverbindungen 735.
Lucas, Richard. Gleichgewichte zwischen Silbersalzen 270.
Ludwig, A. s. Sachs 1544, 1591.
Lüdecke, K. s. Willstätter 894.
Lüdert, H. Über Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren 707.
Lührig, H. Zur Beurteilung von Eierteigwaren 2150; Zusammensetzung des Enteneis mit Rücksicht auf seine Verwendung bei der Herstellung von Eierteigwaren 2151; Beurteilung des Himbeersaftes 2154; zur Beurteilung der Eierteigwaren 2151.
Lührs, Otto. Bestimmung des Sandgehaltes in Handelsfuttermitteln 586.
Lüning, Otto s. Tröger 1232.
Luksch, Alfred. Einige neue Kondensationen von o-Aldehydocarbonsäuren mit Ketonen 1651.
Lulofs, P. K. Die Geschwindigkeit der Substitution eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivaten des Benzols 325.
Lumière, A. L. u. F. Perrin. Über die Diäthylisobernsteinsäure 978; Einwirkung des Diäthylchloroformamids auf die Alkohole und Phenole 1196.

Lumière, A. u. L. u. A. Seyewetz. Die Zusammensetzung der durch die Salze des Chromsesquioxyds unlöslich gemachten Gelatine und die Theorie der Einwirkung des Lichtes auf mit Metallchromaten vermischte Gelatine 168; über die Konstitution der reduzierenden Substanzen, die das latente Bild ohne Alkali entwickeln können 170; über Entwickelung bei Tageslicht 171; Einfluß der Natur der Entwickler auf die Größe des Korns des reduzierten Silbers 172; Veränderung des Kaliummetabisulfits und des Natriumbisulfits an der Luft 172; über einen photographischen Entwickelungsprozeß, der feinkörnige Bilder ergibt 173; eine neue Methode zur Gewinnung farbiger Photographien 179; Veränderung des anhydrischen Natriumsulfits an der Luft 456; Veränderung des kristallisierten Natriumsulfats an der Luft 456.

Lumsden, John S. Chemische Wagen 396.

Lunge, G. Über den einleitenden Unterricht in der Chemie an Hochschulen 6; Beiträge zur chemisch-technischen Analyse 368; zur Anwendung von Chlorwasserstoff als Urmaß für die Titrimetrie 374; zur Anwendung von Kaliumtetroxalat als Titersubstanz 374; technisch-chemische Analyse 355; zur Theorie des Bleikammerprozesses 458; Bestimmung der Schwefelsäure, insbesondere in Gegenwart von Eisen 463; zur Analyse des Natriumnitrits 487.

Lunge, G. u. E. Berl. Zur Kenntnis der Reaktionen zwischen Stickoxyd und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft 485.

Lunge, G. u. V. Krepelka. Untersuchungen über Asphalt 831.

Lunge, G. u. K. Reinhardt. Beiträge zur katalytischen Darstellung des Schwefeltrioxyds 459.

Lunjak, A. J. Kondensationsprodukte von Aldehyden der Fettreihe mit Phenol 1434.

Lurie, Mark s. Fittig 904.

Luther, R. Die Hydrolyse des Quecksilberchlorids. (Bemerkung zur Notiz des Herrn M. S. Sherrill) 776.

Luther, R. u. F. Weigert. Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. I. Anthracen und Dianthracen 163.

Lutz, A. u. A. Tschischikow. Eine indirekte Bestimmungsmethode der Kohlensäure in ihren Salzen 554.

Lutz, O. Die optisch-isomeren Benzylmalamidsäuren 1205; die Benzylmalimide von Giustiniani 1206.

Luzzatto, Riccardo. Ein Fall von Pentosurie mit Ausscheidung von optisch-aktiver Arabinose 1210.

Lwow, V. s. Wagner 867.

Lyons, A. B. Eine verbesserte Methode zur Prüfung alkaloidhaltiger Drogen 1840.

Lythgoe, Hermann C. s. Leach 911, 1015, 1039.

L. Über die elektrolytische Zerstörung der Rohrleitungen durch vagabundierende Ströme 260.

Macalpine, Th. Verfahren zur Darstellung einer leicht Sauerstoff abspaltenden Manganverbindung 712.

Macara, Thomas. Eine schnelle, genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kohlendioxyd 553.

Mc. Candless, Ino M. Die technische Analyse von Terpentinölen und eine neue Methode für den Nachweis der Verfälschung mit Petroleum und Kienöl 1772.

Maccarrone, F. s. Battelli 192.

Mc. Caw, Eloise Chesley s. Kastle 2127.

Mc. Cay, Leroy Wiley und William Foster jr. Über die Trisulfoxyarsensäure 522.

Mc. Clelland, J. A. Über die vom Radium ausgesandte Emanation 192.

Mc. Clelland, W. H. s. Smith 2039.

Mc. Clenahan, F. M. Die Konstitution des wasserhaltigen Thallichlorids 631.

Mc. Clenahan, F. M. s. Gooch 439.

Mc. Clure, C. H. s. Parr 546.

Mc. Collum s. Bartow 1993.

Mc. Connan, James. Notiz über das 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol 1910.

Mc. Coy, Herbert. Ein verbesserter tragbarer Gasentwickelungsapparat 388.

Mc. Coy, Herbert N. Über die Ionisationskonstanten des Phenolphtaleïns und seine Anwendung als Indicator 304; über das Entstehen des Radiums 182.

Mc. Crudden, Francis H. Verhalten der Harnsäure im Harn und Wirkung der Alkalien auf die Löslichkeit der Harnsäure im Harn 1213.

Mc. Dowall, John. Volumetrische Bestimmung des Cyanwasserstoffs 559.

Mc. Gill, A. Die Verbesserung von Kesselspeisewasser 422.

Mc. Gill, A. Direkte Bestimmung der freien Kohlensäure in natürlichen Wässern 427.

Mc. Guigan, Hugh. Beziehung zwischen der Zersetzungstension von Salzen und deren antifermentativen Eigenschaften 2111.
Machalske, F. J. Darstellung von Kohlenstoffchloriden 843.
Mache, Heinrich. Über die im Gasteiner Wasser enthaltene radioaktive Emanation 200; zur Definition der spezifischen Ionengeschwindigkeit 204.
Mc. Intosh, Douglas s. **Archibald** 216, 805, 808; s. **Walker** 215.
Mc. Intosh, D. u. B. D. **Steele**. Über die flüssigen Hydride von Phosphor, Schwefel und der Halogene als leitende Lösungsmittel 215.
Mc. Intosh, John Geddes. Ein neuer Prozeß zur Bereitung von Venetianischem Rot 695.
Mack, W. R. Vorkommen von Pepton in Pflanzensamen 2084.
Mc. Kee, W. Über die Zersetzung des Benzols bei hohen Temperaturen 1274.
Mc. Kenzie, Alexander. Die Esterifizierung von r-Mandelsäure mit Menthol und Borneol 1570; Studien über asymmetrische Synthese. I. Reduktion von Benzoylameisensäure-Menthylester. II. Einwirkung von Magnesiumalkylhalogeniden auf Benzoylameisensäure-Menthylester 1571.
Mackenzie, John Edwin und Alfred Francis **Joseph**. Einwirkung von Natriummethylat und seinen Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid 1329, 1487.
Mc. Laughlin, C. B. s. **Sherman** 815.
Mc. Lellan, B. G. s. **Davies** 1067.
Macnab, W. u. A. E. **Leighton**. Verbrennungsprodukte u. Verbrennungswärme einiger rauchloser Pulver 819.
Macri, V. Gasanalyse durch fraktionierte Verbrennung über Palladiumasbest 381.
Madella, Carlo. Über einige Bestimmungen der inneren Reibung der Milch. Vorläufige Mitteilung 1037.
Madsen, Thorvald s. **Arrhenius** 287.
Madsen, Th. u. L. **Walbum**. Toxine und Antitoxine des Ricins und Antiricins 289.
Maetschke, Max. Verfahren zur Darstellung klarer Agarlösungen 1159.
Maey, E. Das spezifische Volumen als Bestimmungsmaterial chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen. II. Auf Grund neuer Beobachtungen der Dichte einiger Legierungen 86.
Magini, R. Einfluß der Konstitution und der molekularen Bindungen auf die ultravioletten Absorptionsspektra 138.
Magnanini, G. und G. A. **Venturi**. Weitere Untersuchungen über die Inversion des Zuckers in gegipsten Weinen 877.
Magnier de la Source s. **Villiers** 1544.
Magnus, R. Zur Wirkungsweise des esterspaltenden Fermentes (Lipase) der Leber 2127.
Magri, Giuseppe. Ein neues Thermometer für Kryoskopie und Ebullioskopie bei niederen Temperaturen 115.
Mai, C. Nachweis von Arsen in der Asche feuerbestatteter Leichen 520.
Mai, C. u. H. **Hurt**. Die Wasserstoffentwickelung beim Arsennachweis nach **Marsh** 513.
Mai, C. u. H. **Kurt**. Der forensisch-chemische Nachweis von Giften in den Rückständen verbrannter Leichen 363.
Mailhe, Alph. s. **Sabatier** 314, 315, 1428, 1429.
Maillard, Louis C. Entstehung der Indoxylfarbstoffe und Bestimmung des Harnindoxyls 1216.
Maitland, William s. **Japp** 1637, 1681, 1919.
Majima, R. s. **Haga** 2021.
Makowska, O. s. **Erdmann** 795.
Malfitano, G. E. Der Zustand der Kolloide 102; die elektrische Leitfähigkeit von kolloidalen Lösungen 102.
Malkomesius, Ph. und R. **Albert**. Studien über die Humussäuren 1160.
Mallet, Ed. s. **Friederich** 742; s. **Guye** 25.
Mallinckrodt jr., E. u. W. N. **Stull**. Einwirkung von altem Filtrierpapier auf jodatfreies Jodkalium 446.
Mamelio, Efisio. Über den Methylpiperonyläther 1484, 1485; Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Piperonal 1634; Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Piperonal. Neue Synthese des Isosafrols 1635; über den Methylpiperonyläther 1635.
Manchot, Wilhelm s. **Moissan** 793.
Manchot, W. u. A. **Kieser**. Über Doppelsilicide des Aluminiums 670.
Manchot, Wilhelm u. Paul **Krische**. Über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone und die Umwandlung von Thiopinakonen in Kohlenwasserstoffe 1658.
Manewsky, N. s. **Konowalow** 1485.
Manhardt, A. Verfahren zur Darstellung einer Legierung aus Aluminium, Zinn, Antimon, Kupfer und Magnesium 663.

Mann, E. W. Lebertran und seine Verfälschungsmittel 1030.
Mann, Harold, H. Analysen von Spirituosen, die von der eingeborenen Bevölkerung Indiens genossen werden 880.
Mannich, C. Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther 1480; über ein hochmolekulares Kohlehydrat aus der Wurzel von Heteropteris pauciflora 1820.
Mannich, C. u. W. Brandt. Über die Wurzel von Heteropteris pauciflora Juss., eine neue Verfälschung der Ipecacuanha 1820.
Manuelli, A. s. **Bruni** 66.
Manuelli, C. u. G. Silvestri. Kondensation von o-Phenylendiamin mit Phtalonsäure 2024.
Maquenne, L. Schmelzpunktsbestimmung 82; zur Reinigung des Acetylengases 838; Bildung und Verzuckerung der zurückgegangenen Stärke 1151; über die Natur des rohen Stärkekornes 1151; Untersuchungen über die Stärke 1151; über die Natur des rohen Stärkemehls 2150.
Maquenne, L., A. Fernbach und **J. Wolff.** Rückbildung und Koagulierung der Stärke 1152.
Maquenne, L. u. W. Goodwin. Über die Semicarbazone der reduzierenden Zucker 1123; über die Phenylurethane der Zucker 1123; Untersuchungen über die Cellulose 1149.
Maquenne, L. u. L. Philippe. Untersuchungen über das Ricinin 1863; Konstitution des Ricinins 1864.
Marc, R. Zerlegung von Monazitendfraktionen in die Komponenten und Darstellung reinen Gadoliniumoxyds 614.
March, F. s. **Haller** 145, 959, 970.
Marchadier, L. s. **Bourquelot** 2130.
Marchlewski, L. Über die Wahrscheinlichkeit der Identität des Phylloerythrins und Cholehämatins 1800; über ein Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus 1800; zur Geschichte der Entdeckung der chemischen Verwandtschaft von Chlorophyll und Blutfarbstoff 1800.
Marchlewski, L. s. **Hetper** 2099.
Marcille, R. Die Bildung der freien Säure und das Ranzigwerden der Olivenöle 1070; Bestimmung des Ölgehaltes in den Olivenpreßrückständen 1071.
Marcilly, L. Über die Oxypivalinsäure 939.
Marcilly, L. s. **Blaise** 917, 938, 940, 941, 944.
Marck, R. s. **Thiele** 628.
Marckwald, Ed. und **Fritz Frank.** Über Herkommen und Chemie des Kautschuks 1775.
Marckwald, W. Beiträge zur Kenntnis des Radiums 187; über einige Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl. (IV. Abhandlung über Amylalkohole) 860; Berichtigung 861; über asymmetrische Synthese 915, 916.
Marcusson, J. Untersuchung von Wollfettoleïnen. II. Mitt. 1029; Bestimmung des Wasser- und Säuregehaltes von Schmierfetten (konsistenten Fetten) 1062.
Mardick, John R. Gegenwärtige Methoden der Gerbstoffanalyse und ihre Wirkung auf die Lederfabrikation 1825.
Mardsen, Fred. s. **Green** 1341.
Mare, Frédéric de. Verfahren zur Erhöhung der Explosionsfähigkeit von Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol als Treibmittel für Explosionsmotoren 854.
Margosches, B. M. Beiträge zur Kenntnis des Silbermonobromats 785; einiges über die **Skraup**sche Chinolinsynthese und ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden bzw. Salzen der seltenen Erden 1993.
Margosches, B. M. s. **Ditz** 437, 447, 448; s. **Donath** 831.
Marie u. R. Marquis. Einwirkung von Kohlensäure auf die Lösungen von Natriumnitrit 485, 486.
Marie, C. Ebullioskopische Untersuchungen an Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten 58; Bereitung und Eigenschaften der unterphosphorigen Säure 503; Beitrag zur Kenntnis der Keton- und Aldehydderivate der Phosphorsäuren 1244.
Marino, L. Über das elektromotorische Verhalten des Vanadins 533; Iridiumsesquisulfat und seine Alaune 795.
Marko, Dimitro. Über das Allylmethylisobutylcarbinol 861.
Markownikoff, W. Aus dem Gebiete cyklischer Verbindungen. Über Heptanaphtylene oder Methylcyklohexene 1265; die Oxydation des β-Methylcyklohexanons 1639.
Markownikoff, W. u. G. Stadnikoff. Hexanaphtylen, sein Chlorhydrin und Chlorketon. Die Struktur der Heptanaphtylene 1267.
Markowski, Hermann. Die innere Reibung von Sauerstoff, Wasserstoff,

chemischem und atmosphärischem Stickstoff und ihre Änderung mit der Temperatur 27.
Marpmann, G. Zur Milchkonservierung und über Milchrahm mit Tuberkelbazillen 1034.
Marquis, R. Konstitution der Nitrobrenzschleimsäure 1872; Nitrierung von Brenzschleimsäureäthylester, Nitrobrenzschleimsäure 1872; Reduktion des Nitrobrenzschleimsäureäthylesters. Derivate der Aminobrenzschleimsäure: β-Acetylamidofuran 1872.
Marquis, R. s. Marie 485, 486.
Marriotti, W. Mc. Kim s. Stevenson 388.
Marsais, P. s. Lindet 2120.
Marshall, Arthur. Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen von begrenzter gegenseitiger Löslichkeit 37; die Bestimmung der Feuchtigkeit in Nitroglycerinsprengstoffen 868; Aceton, seine Gewinnung und Reinigung 1100.
Marshall, Joseph s. Cohen 1342.
Martin, Geoffrey. Graphische Darstellung der Eigenschaften der Elemente mittels charakteristischer Flächen 11; Zusammenhang zwischen der Flüchtigkeit der Verbindungen und den innerhalb des Moleküls wirkenden Kräften 11; Veränderungen in den Eigenschaften der Elemente, wenn man sie unter anderen Bedingungen als den gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen betrachtet 12; Zusammenhang zwischen negativer Elektrizität und der Valenz der Atome 17; Analogie zwischen Fluor und Sauerstoff 435.
Martin, Léon. Einwirkung von Brom und Jod auf Strychnin 1868.
Martine, C. Beitrag zum Studium der Menthone 1724.
Martinelli, G. Werden die Reaktionen, die mit einer Gewichtsveränderung verknüpft sind, von radioaktiven Phänomenen begleitet? 180.
Martinelli, G. u. A. Sella. Radioaktivität der Puzzolanerde Roms 197.
Martinotti, C. und G. Castellini. Einige umkristallisierbare Alkaloide im Chininsulfat. Reinigungsmethoden. Behandlung der Mutterlaugen. Sofortige Bereitung des Chinindichlorhydrats 1843.
Martinsen, Haavard. Beiträge zur Reaktionskinetik der Nitrierung 325.
Marx, Erich. Über die Flammenleitung 205.
Marx, Wilhelm s. Willstätter 1866.
Maschinenbauanstalt Humboldt. Verfahren zur Darstellung von Wassergas 550.
Maschinenfabrik Grevenbroich. Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung und Klärung von Wasser 419.
Mason, Stephen N. s. Gill 1063.
Mason, W. P. Beschreibung eines kolorimetrischen Apparates zur Ammoniakbestimmung mittels Nesslers Reagens bei Wasseranalysen 425.
Massacin, C. s. Pschorr 1856.
Massenez, O. Verfahren zur Darstellung von chromarmem Flußeisen und Flußstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen 676.
Mathesius. Entstehung der Schlacken in hüttenmännischen Prozessen 579.
Mathews, Albert P. Beziehung zwischen Lösungstension, Atomvolumen und physiologischer Wirkung der Elemente 2157; das Wesen des chemischen und elektrischen Reizes 2157.
Mathieu, L. Über den Gehalt der Süd- und Süßweine an Kaliumsulfat 873; neues Verfahren zur Bestimmung der Aldehyde in Getränken 876.
Matignon, Camille. Farbenreaktionen zwischen Vanadinsäure und Vinylalkohol 535.
Matignon, C. u. F. Bourion. Allgemeine Methode zur Bereitung von wasserfreien Chloriden 347; Umwandlung von Oxyden und sauerstoffhaltigen Salzen in Chloride 347.
Matolcsy, Nicolaus. Über Eisenjodürsirup und Pillen, sowie über die Bestimmung des Eisenjodürgehaltes derselben 697; Bestimmung des Chinins 1845.
Matter, O. s. Erlenmeyer 1529.
Matthes, H. Refraktometrisch-analytische Bestimmungsmethoden 397.
Matthey, Edward. Silberprobeplatten (Trial-Plates) von konstantem Feingehalt 779.
Matsumoto, Hitoshi s. Chicashige 550.
Matzka, W. Verfahren zur Gewinnung eines für die Herstellung von Schwefelbädern geeigneten Präparates 450.
Mauthner, F. s. Friedländer 2014.
Maximow, N. A. Zur Frage über die Atmung 2119.
Maximowitsch, Sergius von. Schnellkupferplastik ohne Umrührung und Erwärmung 759.
Maxson, Ralph N. Die Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen 791.
Mayer, André s. Henri 102, 109, 191

Mayer, Charles. Kondensation der Phenole und der aromatischen Amine mit Benzylidenanilin 1379.
Mayer, Martin. Verfahren zum Färben von Kupfergegenständen durch Erwärmen und darauffolgende Behandlung mit Eisenchloridlösung 764.
Mayer, Otto. Berichtigung 785.
Mayer, P. Notiz über Hämateïn und Hämalaun 1802.
Mayer, Rudolf. Bestimmung des Sandgehaltes in Handelsfuttermitteln 586.
Mazé, P. Über die Zymase und die alkoholische Gärung 2113.
Mazé, P. und P. Pacottet. Untersuchungen über die Enzyme in kranken Weinen 878.
Mazzara, G. Einwirkung von Sulfurylchlorid und Brom auf Pyrrol 1881; Methylbromtrichlorpyrrol und Chlorbrommaleïnmethylimid 1881.
Mazzara, G. u. A. Borgo. Einwirkung von Brom auf Trichlorpyrrol 1881; Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Pyrrol 1881; neue Untersuchungen über das Trichlorpyrrol 1881.
Mazzuchelli, A. s. Paterno 646.
Medway, H. E. Material und Form der rotierenden Kathode 366.
Medwedew, An. Die oxydativen Leistungen der tierischen Gewebe 2131.
Meerburg, P. A. Das System KJO_3, HJO_3 und Wasser bei 30° 282; Bestimmungen in dem System: $CuCl_2$, NH_4Cl und H_2O 284.
Mees, C. E. K. u. S. E. Sheppard. Die chemischen Reaktionen im Hydrochinonentwickler 173.
Mehlhardt, C. Verfahren, bisher nicht meilerbare Stoffe wie Torf, Lignit und dergleichen zum Meilern geeignet zu machen 543.
Mehner, H. Verfahren zur Darstellung von Stickstoff, insbesondere Cyanverbindungen aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali oder Erdalkali 558.
Meillère, G. Ermittelung des Fettes und Bestimmung der physikalisch-chemischen Konstanten oder Indices der Milch 1044.
Meinertz, Joseph s. Neumann 451.
Meisenheimer, Jakob s. Buchner 2120.
Meisling, Aage A. Ein Polarisationskolorimeter 398.
Melander, G. Verdichtung der Gase an der Wand der Gefäße 22.
Meldola, Raphael u. Joseph Henry Lane. Die Isomerie der Amidine der Naphtalinreihe. (V. Mitteilung über Anhydrobasen.) 1390.
Melikow, P. u. P. Kosanetzky. Die Struktur der Fluorvanadinverbindungen 535.
Mellor, Joseph William. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Abfallsgeschwindigkeit der Aktivität von gasförmigem Chlor 308; die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff 438; die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Einwirkung der dunkeln Entladung auf Chlor 438.
Mellor, J. W. u. L. Bradshaw. Die Kinetik der Zuckerinversion 321.
Mendel, Lafayette B. Vorkommen von Taurin in den Muskeln von Weichtieren 2164.
Mendelejeff, D. J. Versuch einer chemischen Auffassung des Weltäthers 15.
Menge, George A. s. Johnson 1938.
Mengel, Alfred s. Koenigs 1994.
Menger, Adolf. Nachweis von Gallusgerbsäure auf der Faser 1810.
Mennicke, H. Elektrolytische Gewinnung von chemisch reinem und kristallinisch kompaktem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen jeder Art bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle 591.
Mentzel, C. s. Arnold 2166.
Merck, E. Verfahren zur Darstellung von hoch konzentriertem chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd 433; Verfahren zur Darstellung der Monoalkylbarbitursäuren 1221; Verfahren zur Darstellung der CC-Dialkylbarbitursäuren 1222; Verfahren zur Darstellung der Brommethylate und Bromäthylate von Alkaloiden der Tropeïn- und Scopoleïngruppe 1841.
Merck, Ernst s. Knoevenagel 1233.
Merckens, W. s. Kufferath 202.
Mereshkowsky, S. S. Ein Apparat zum Erhalten von Wasserstoffgas auf elektrolytischem Wege mit automatischer Regulierung des Druckes des ausströmenden Gases 406.
Merkel, H. s. Eibner 1995.
Merkwitz, C. s. Borsche 2067.
Merz, G. u. C. Sponholz. Extraktbestimmungen in Gersten 2151.
Metelka, Milan. Über den Nitratgehalt der Rebenbestandteile 873.
Mettler, Carl. Die elektrolytische Reduktion aromatischer Ester 1524.
Metzger, F. s. Apitzsch 1645.
Metzner, G. s. Gutbier 465.
Meunier, Louis. Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumnitrit 486; Einwirkung der Kohlensäure auf wässerige Lösungen von Anilin in

Gegenwart von Nitriten 2031; über einige Diazoamidoverbindungen 2032.
Meunier, Louis s. Vignon 2087.
Meurant, J. Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Eisen 685.
Meusel, Eduard. Verfahren zur Veränderung fetter Öle mittels Bakterien 1062.
Meusser, A. s. Mylius 656.
Meyer. Spritzflasche „Lungenschoner" 400.
Meyer, Carl. Eine neue Voll- und Meßpipette 380.
Meyer, Charles. Kondensation der Imine mit den α-Äthylenketonen 1992.
Meyer, Edgar u. Ernst Müller. Über die Ursache der Ionisation der Phosphorluft 498.
Meyer, Ernst v. Zur Frage der Gewinnung von Alkohol aus Fäkalien 857; Erklärung 1549; zur Kenntnis dimolekularer Nitrile 1986.
Meyer, Eugen s. Willstätter 1688.
Meyer, Ferd. M. Die kanadischen Portlandcementnormen 583.
Meyer, Fernand. Darstellung von Aurojodid durch Einwirkung von Jod auf Gold 792.
Meyer, G. s. Himstedt 185.
Meyer, Georg Friedrich. Herstellung von Trockenpräparaten aus tierischen und pflanzlichen Säften für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittelzwecke 2165.
Meyer, G. M. s. Ullmann 1286.
Meyer, Hans. Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen 818; über die Esterifizierung von Carbonsäuren mit Dimethylsulfat 902; zur Kenntnis der Glyoxylsäure 944; über die Esterifizierungen mittels Schwefelsäure 1517; über Diäthylanthranilsäure 1551; über isomere Ester von o-Aldehydsäuren 1571; über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren 1583; zur Kenntnis der o-Benzoylbenzoësäure 1583; über $\alpha\alpha'$-substituierte Pyridincarbonsäuren 1999; zur Konstitution und Synthese des Suprarenins (Adrenalins) 2163.
Meyer, Julius s. Becker 1519.
Meyer, Richard. Fluorescenz und chemische Konstitution 1262; die Konstitution der Phtaleïnsalze 1592.
Meyer, R. J. Die Reindarstellung der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkalidoppelcarbonate 604.
Meyer, R. J. u. A. Aufrecht. Die Sulfate des vierwertigen Cers 611.
Meyer, R. J. u. A. Bertheim. Alkylverbindungen des Thalliums. I. Mitteilung 1248.
Meyer, Stefan u. Egon R. v. Schweidler. Über den Einfluß von Temperaturänderungen auf radioaktive Substanzen 183; Untersuchungen über radioaktive Substanzen. II. 194.
Meyer, Theodor. Oblong- und Tangentialkammer 458.
Meyer, W. s. Henrich 1466; s. Jordis 526.
Meyerhoffer, W. Stereochemische Notizen 147; die Knicke in Löslichkeitskurven 269; über Darstellung von Salzen auf dem Wege der doppelten Umsetzung 277; zur Theorie der reciproken Salzpaare. Erwiderung an die Herren Witt und Ludwig 277; kongruente und inkongruente Schmelzen bei Doppelsalzen 285; stereochemische Notizen 1004.
Meyerhoffer, W. s. van 't Hoff 281, 282.
Meygret, A. Verfahren zur Herstellung von durchlochten mit isolierendem, feinlöcherigem Überzug versehenen Elektroden für elektrische Sammler 239.
Micault, P. Das Viskosimeter als Prüfungsmittel für die Zusammensetzung von Flüssigkeiten, insbesondere der Milch 1037.
Michaelis, A. Untersuchungen in der Thiopyrinreihe 1911.
Michaelis, A. u. C. Eisenschmidt. Über das 1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und die 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-Bz-o-carbonsäure 1910.
Michaelis, A. u. A. Hölken. Thio- und Selenoderivate von N-Alkylpyridonen und -lutidonen 1980.
Michaelis, A. u. R. Pander. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon 1918.
Michaelis, Leonor. Über einige Eigenschaften der Nilblaubase 1798.
Michailescou, M. s. Istrati 830.
Micheli, F. J. s. Sarasin 196.
Micka, A. Vorrichtung zur Bestimmung des Ladezustandes einer Sammlerzelle 239.
Micklethwait, Frances Mary Gore s. Forster 1749; s. Morgan 1355, 1954.
Micko, Karl. Untersuchung von Fleisch-, Hefen- und anderen Extrakten auf Xanthinkörper 1225, 1226.
Mie, Gustav. Bestimmung des spezifischen Gewichts sehr verdünnter Lösungen 68.
Mierisch, Otto s. Eberhard 2152.
Miethe, A. Über Zusatzsensibilisatoren 170.

Miethe, A. u. G. Book. Über die Konstitution der Cyaninfarbstoffe 1997.
Mihr, F. s. **Schenck** 193.
Milbauer, Jar. Zwei neue Selenverbindungen: Uranylselenid und Kaliumchromiselenid 465; Einwirkung des Sulfocyankaliums auf Metalloxyde bei höheren Temperaturen 564.
Milbauer, Jar. u. Vl. Stanek. Über die quantitative Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und von aliphatischen Aminen 1974.
Milchner, Richard s. **Neuberg** 2082.
Miller, A. s. **Carson** 343.
Miller, Edmund H. s. **Cruser** 693.
Miller, Edmund H. u. M. J. Falk. Änderungen in der Zusammensetzung einiger Ferrocyanide des Cadmiums und Zinks nach der Fällung 563.
Miller, James s. **Cohen** 1319, 1325.
Miller, Sarah P. Bestimmung und Trennung von Gold auf elektrolytischem Wege 791.
Milliau, Ernest. Chemische Studien über die tunesischen Olivenöle 1069; über tunesische Olivenöle. Die Nutzbarmachung der flüssigen Rückstände („Margines“) 1069; Nachweis von Cottonöl in Olivenöl 1070.
Millington, J. P. H. s. **Fenton** 1876; s. **Jones** 1357.
Millosevich, Federico. Über die Kristallform einiger optisch aktiven Verbindungen und speziell einer teilweise racemischen und aktiven Verbindung 1590.
Mills, Edmund J. u. Archibald Gray. Prüfung von Klebestoffen 1159.
Mills, J. E. Molekularanziehung 12.
Mills, W. H. s. **Pechmann** 1949.
Mills, W. Sloan. Über die Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf Oximidoverbindungen 1111.
Milroy, Ina A. Über den Einfluß inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der Glucose 1131.
Minguin, J. Äthylidencampher. Äthylhomocamphersäure 1733.
Minovici, Stephan. Zur Kenntnis der Phosphorwirkung auf Terpentinöl 1774.
Minunni, G. Bemerkungen zu einer Arbeit von **E. Bamberger** und **W. Pemsel** 2067.
Minunni, G. u. R. Ciusa. Reduktion des α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims 1668; Einwirkung von Chlor auf Brucin in Eisessiglösung. Vorläufige Mitteilung 1869.
Minunni, G. u. F. Ferrulli. Neue Untersuchungen über Chlorderivate des Strychnins 1867.
Misteli, Wilhelm. Beitrag zur unvollständigen Verbrennung der Gase. Über das Wesen des Leuchtens der Flamme. Über Bestimmungen des Benzoldampfes im Leuchtgas 548.
Mitchell, J. P. s. **Young** 455.
Mitscherlich, Sigurd s. **Buchner** 2117.
Mittasch, A. s. **Nissenson** 517.
Mochizuki, J. u. Y. Kotake. Autolyse der Stierhoden 2095.
Möhlau, Richard. Konstitution der Purpursäure und des Murexids 1224; welche Methode zur quantitativen Bestimmung des Indigos ist zurzeit die beste? 1900.
Möhlau, Richard u. Franz Steimmig. Beziehung zwischen der chemischen Konstitution organischer Farbstoffe und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen 1806; über neue Beziehungen der Beizenfarbstoffe zu ihren Befestigungsmitteln auf der Faser 1806.
Möller, Joh. Elektrochemische Reduktion einiger Nitrokörper der Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe 1346.
Möller, O. M. Rönne. Vorrichtung zur Wasserreinigung auf elektrischem Wege 419.
Möring, W. s. **Stollé** 1670.
Moerk, Frank X. Stärkelösung als Indicator 372; zur Titration des Phenols 1433.
Mörner, K. A. H. Bemerkungen zu dem Aufsatze **Oswalds**: Untersuchungen über das Harneiweiß 1217; Brenztraubensäure unter den Spaltungsprodukten der Proteïnstoffe 2085; ist α-Thiomilchsäure ein unmittelbares Spaltungsprodukt der Proteïnstoffe? 2085; zur Kenntnis der Spaltungsprodukte des Cystins 2085; einige Worte über das β-Hämin 2099.
Mörner, Karl Th. Percaglobulin, ein charakteristischer Eiweißkörper aus dem Ovarium des Barsches 2089.
Moest, M. s. **Hofer** 261.
Mohr, E. Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen 148, 1561; über Dibenzhydrazid und Azodibenzoyl 2061; kristallographische Eigenschaften des Dibenzhydrazids und Benzamids 2062.
Mohr, E. u. W. Schneider. Über die $\alpha\alpha'$-Lutidin-$\beta\beta'$-dicarbonsäure 1984.
Mohr, O. Fäkalspiritus 857; Kohlensäurebindung, Viskosität und Schaumhaltigkeit 883.

Moissan, Henri. Klassifikation der Elemente 16; Beschreibung eines neuen Apparates zur Darstellung reiner Gase 387; neue Untersuchungen über die Dichte des Fluors 434; Anwesenheit von Argon in dem Gase der Fumarolen von Guadeloupe 468; Argonbestimmung in atmosphärischer Luft 468; neue Untersuchungen über den Meteoriten Cañon Diablo 538; Einwirkung von Kohlenstoff auf Ätzkalk bei der Temperatur des schmelzenden Platins 648; über eine neue Bildungsweise des Calciumcarbids 648; Elektrolyse des Chlorcalciums 649; einige physikalische Konstanten der Phosphorfluoride 502; Reindarstellung von Borfluorid und Siliciumfluorid und einige physikalische Konstanten dieser Verbindungen 658.

Moissan, Henri u. Binet du Jassoneix. Untersuchungen über die Dichte des Chlors 437.

Moissan, H. u. K. Hoffmann. Über ein neues Molybdäncarbid MoC 726.

Moissan, H. u. A. Kousnetzow. Über ein Chromwolframdoppelcarbid 731.

Moissan, H. u. Wilhelm Manchot. Darstellung und Eigenschaften eines Ruthenium-Siliciums 793.

Moissan u. O'Farrecley. Destillation einer Mischung von zwei Metallen 86.

Moissan, Henri u. A. Rigaut. Anwendung des Calciums zur Bereitung von Argon 468; neue Argonbereitung 468.

Moissan, H. u. F. Siemens. Einwirkung von Silicium auf Wasser unterhalb 100° 567; Löslichkeit des Siliciums im Blei und im Zink 567; Löslichkeit des Siliciums im Silber und über eine kristallisierte, in Flußsäure lösliche Modifikation von Silicium 567.

Molle, B. u. H. Kleist. Veronal 1195.

Molle, B. s. Thoms 1723, 1767.

Monhaupt, M. Titration wasserlöslicher Sulfate 464; Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesiumhydroxyd 639; zur Untersuchung wasserlöslicher Salzgemische 639.

Montanari, Carlo. Bestimmung des Reinheitsgrades von in der Weinkultur angewandtem Kupfersulfat 768; Nachweis und kolorimetrische Bestimmungen der Salicylsäure 1567.

Monthulé, C. Bestimmung von Phosphor und Arsen in organischen Verbindungen 501, 818.

Monti, E. Über die volumetrische Bestimmung von Blei, welches aus seinen Erzen und Legierungen in Form von Bleichlorid abgeschieden ist 749.

Monti, N. s. Purgotti 1568.

Moor, Wm. Ovid. Harnstoff und Ureïn 1212.

Moore, Benjamin u. Herbert E. Roaf. Über gewisse physikalische und chemische Eigenschaften von Chloroformlösungen in Wasser, Salzlöung, Serum und Hämoglobin. Ein Beitrag zur Chemie der Anästhesie. Mitgeteilt von C. S. Sherrington 2100.

Moore, Charles Watson. Die Bildung von Phloroglucin durch Einwirkung von Malonsäureester auf sein Natriumderivat 1480.

Moore, Richard B. Über die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und löslichen Nitriten 486.

Moore, R. W. s. Loeb 249.

Moraczewski, W. v. Schwefelgehalt der Verdauungsprodukte des Kaseïns 2088.

Morawitz, P. Zur Kenntnis der Blutgerinnung 2100.

Moreau, G. Über die thermische Ionisation von Salzdampf 206; über eine neue Art von Ionen 206.

Morelli, G. u. E. Colonna. Über die technische Analyse des Leuchtgases und der anderen als Brennstoffe verwandten Gase 381.

Morgan, Gilbert Thomas. Trennung des Arsens durch Destillation in Chlorwasserstoff 514; Kohlenstoffbestimmung durch Oxydation mit Chromsäure 690.

Morgan, Gilbert Thomas, Frances Mary Gore Micklethwait u. Herbert Ben Winfield. Untersuchungen der Substitutionsprodukte von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin; 4-Bromtetrahydro-α-naphtylamin und ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfonsäure 1355.

Morgan, Gilbert Thomas u. Frances Mary Gore Micklethwait. 6-Aminocumarin 1954.

Morgan, J. Livingston R. Die Zersetzung von Bleinitrat 300.

Morgan, R. s. Livingstone 63.

Moritz, B. Antimondoppellaktate 527.

Morley, Edward W. Notiz über den Gehalt an Feuchtigkeit, der in einem Gase nach dem Trocknen mit Phosphorpentoxyd zurückbleibt 381; über den Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen 773; alkoholometrische Tabellen für jedes Gewichtsprozent und für jeden Grad des Wasserstoffthermometers von 15 bis 22° 858.

Morrell, Robert Selby u. Albert Ernest **Bellars**. Trennung der β-Crotonsäure von der α-Crotonsäure 921; Wirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Kohlenhydrate in Gegenwart von Ferrosulfat 1122.
Morrell, Robert Selby und Edward Kenneth **Hanson**. Studien über die dynamische Isomerie der α- und β-Crotonsäure 921; Spaltung der αβ-Dioxybuttersäure in ihre optisch-aktiven Konstituenten 974.
Morrschöck, F. Nachweis von Kokosfett in Schweinefett 1028.
Morse, F. W. Bericht über die Bestimmung von Stickstoff 475.
Morse, H. N. und J. C. W. **Frazer**. Ein neuer elektrischer Ofen; verschiedene andere Anwendungen der elektrischen Heizung für den Laboratoriumsgebrauch 209.
Mosenthal, H. v. Beobachtungen an Baumwolle und nitrierter Baumwolle 1166.
Moser, L. Untersuchung über die Kupfertitration mit Jodkalium und die Anwendbarkeit derselben bei Gegenwart von Arsen und Eisen 762.
Moss, Eugene G. s. **Baskerville** 611.
Moszeik, F. s. **Lemmermann** 1031.
Mothwurf, Arthur. Einwirkung von Triphenylcarbinol auf Hydroxylamin 1490; Tri-p-tolylcarbinol 1505.
Mott, William Roy. Über Einzelpotentiale der Halogensalze 231.
Mott, William Roy s. **Patten** 124, 258.
Mottek, Siegbert s. **Knoevenagel** 1642.
Motylewski, S. Kapillaritätskonstanten und spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkte und Methode einer kapillaren Löslichkeitsbestimmung 38.
Moulin, A. Kolorimetrische Chrombestimmung 713; zur Kenntnis der Einwirkung von Chromsäure auf Diphenylcarbazid 2056.
Mouline, M. s. **Vèzes** 1772.
Mouneyrat, E. Kommt im normalen Blute freies Glycerin vor? 2102.
Moureu, Charles. Über die chemische Zusammensetzung der radioaktiven Gasgemische, die sich aus einigen Thermalquellen entwickeln 199; über die Kondensation der Acetylensäureester mit den Alkoholen 926; oxyalkylierte Alkylensäuren und Kohlenwasserstoffe 927; Kondensation der Acetylensäureester mit den Alkoholen. Synthese der β-Acetalester 928; Spaltung der Acetalester durch Hitze. Allgemeine Methode der Synthese β-oxyalkylierter Äthylenester 929; Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Alkoholen 930; β-Oxyalkyläthylensäuren 930; Spaltung der Oxyalkyläthylensäuren durch Hitze (Oxyalkyläthylenkohlenwasserstoffe) 930; Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Alkoholen 1285; Kondensation der Acetylenester mit den Alkoholen. Synthese von β-Acetalestern 1578.
Moureu, Ch. u. M. **Brachin**. Kondensation von Acetylenketonen mit Alkoholen und Phenolen 1670; β-Oxyalkyl- und β-Oxyphenyläthylenketone. Einwirkung des Hydroxylamins und des Hydrazins 1909.
Moureu, Ch. u. R. **Delange**. Acetylenaldehyde und Acetylenacetale. Neue Darstellungsmethoden 1099; Acetylenaldehyde. Einwirkung von Semicarbazid 1100; Acetylenaldehyde. Einwirkung von Hydroxylamin. Isoxazole 1100
Mouton, H. s. **Cotton** 103.
Moycho, St. s. **Wagner** 1748.
Mühlenbauanstalt u. Maschinenfabrik vorm. Seck. Verfahren zur Herstellung dunkeln Bieres mittels enthülsten Farbmalzes 881.
Müller, A. Zur Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen 690.
Müller, Alfred s. **Koenigs** 2000.
Müller, Arthur. Bibliographie der Kolloide 100; über Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung 104; Glycerin als Medium für kolloidale Metallsulfide 108.
Müller, Arthur und Paul **Artmann**. Über Fällungsversuche mit kolloidalen Metallsulfidlösungen 111.
Müller, Erich. Die elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze. Ein Beitrag zur Kenntnis elektrolytischer Oxydationsprozesse 446; Einfluß indifferenter Ionen auf die elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze 446; eine Methode zur Darstellung von Persulfaten 464.
Müller, Erich und Richard **Loebe**. Elektrolytische Darstellung von Bromoform 845.
Müller, Erich s. **Foerster** 440.
Müller, Ernst s. **Curtius** 1238, 1540; s. **Meyer** 498.
Müller, Franz. Einige Beobachtungen über die radioaktive Substanz im Fango 199; die Ferricyanmethode zur Bestimmung des Sauerstoffs im Blute ohne Blutgaspumpe 2101.

Müller, K. Darstellung von Cement 577.
Müller, Max s. **Kraus** 1049; s. **Naumann** 345.
Müller, Paul s. **Rosenheim** 698.
Müller, P. Th. u. Ed. **Bauer**. Bestimmung der Dissoziationswärme einiger Isonitrososäuren (Pseudosäuren) mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode 123; Neutralisationswärme einiger Pseudosäuren 123.
Müller, Wolf Johannes. Zur Passivität der Metalle 247.
Müller, W. J. u. J. **Königsberger**. Über das Reflexionsvermögen von passivem Eisen 247; über das Reflexionsvermögen von aktivem und passivem Eisen 248.
Müller, Wolf Johannes u. F. **Suckert**. Über die Produkte der Zersetzung der Brombernsteinsäure und ihrer Salze in wässeriger Lösung 981.
Münch, E. s. **Stollé** 1945.
Münch, S. s. **Zincke** 1473.
Münch, W. s. **Stollé** 1947.
Müther, A. u. B. **Tollens**. Über die Fucose und die Fuconsäure und die Vergleichung der Eigenschaften derselben mit den von **Votocek** für die Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen 1127; über die Produkte der Hydrolyse von Seetang (Fucus), Laminaria und Carragheen-Moos 1127; über einige Hydrazone und ihre Schmelzpunkte 1127.
Muhs, G. s. **Herz** 299, 300.
Muir, Robert u. Carl H. **Browning**. Die Verbindungsverhältnisse von Serumkomplementen und -komplementoiden 289.
Mukerjée, B. M. Neue Formen von Pipetten 380.
Muller, J. A. Über die Bestimmung des Bleies und Antimons als Sulfide 751; über die vollständige Analyse der Bleimineralien 751.
Muller, P. Th. s. **Haller** 1190.
Muller, P. Th. u. Ed. **Bauer**. Über die Kakodylsäure und amphotere Stoffe 295.
Mumm, Otto s. **Biltz** 839.
Mumme, E. s. **Vorländer** 1551.
Mundici, C. M. Über die **Gattermann**sche Reaktion zur Synthese aromatischer Aldehyde. Anwendung auf p-Xylol 1623.
Mundici, M. C. s. **Betti** 1630.
Muntz, Achille u. Henri **Coudon**. Zum Nachweis der Verfälschung von Butter durch Kokosöl und seine verschiedenen Handelsformen 1055.
Murmann, Ernst. Über Zersetzung der Salzsäure 439; über die Löslichkeit von Kupferoxyd, -oxydhydrat und -carbonat in Ätzammoniak 765; m-Trinitroxylenol 1445; das Kalium- und Natriumsalz der β-Pyridinsulfosäure 1977; α-Phenylchinolin 2000; quantitative Versuche über die Darstellung des α-Phenylchinolins 2001.
Muthmann, W. Nachtrag 603.
Muthmann, W. u. H. **Beck**. Über einige Legierungen des Cers und des Lanthans 602; über die Hydrüre und Nitride von Neodym und Praseodym 613.
Muthmann, W. u. F. **Fraunberger**. Über Passivität der Metalle 246.
Muthmann, W. u. L. **Weiss**. Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe 600.
Myers, Ralph E. Resultate, die bei der elektrochemischen Analyse mit Hilfe einer Quelksilberkathode erhalten sind 364.
Mylius, F. Über die Klassifikation der Gläser zu chemischem Gebrauche 571.
Mylius, F. s. **Kohlrausch** 213.
Mylius, F. u. A. **Meusser**. Bestimmung der Borsäure als Phosphat 656.

Nagelvoort, J. B. Ein Beitrag zur Käseuntersuchung 1059.
Nakayama, M. Über das Erepsin 2136.
Namias, Rud. Über die chemischen Wirkungen in dem bleisalzhaltigen Tonfixierbad 175; chemisches und praktisches Studium der hauptsächlichen Bäder für Galvanoplastik 265; über die Zusammensetzung einiger Bäder für Galvanostegie 265; einige weitere Beobachtungen über Galvanostegiebäder 266.
Namias, Rodolfo u. Luigi **Carcano**. Jodometrische Bestimmung des Eisens in Oxydform 687.
Naoum, Phokion s. **Stobbe** 1602.
Nash, L. Myddelton. Notiz über die Prüfung von Walratöl 1030; Notiz über chinesischen Pflanzentalg 1066.
Nasini, R. Untersuchungen über Radioaktivität in Beziehung zur Anwesenheit von Kalium 200, 201.
Nasini, R. u. F. **Anderlini**. Spektroskopische Beobachtungen bei sehr hohen Temperaturen 133; spektroskopische Untersuchung vulkanischer Produkte nach der Methode von **Bunsen** 133; Versuche mit der heiß-kalten Röhre im elektrischen Ofen 291.

Nastjukow, A. M. Einwirkung von Formalin auf Naphta und ihre Fraktionen 828.

Nathan, Leopold. Einfluß der Metalle auf gärende Flüssigkeiten 2121.

Naudin, Laurent. Eine Legende. Neuer Beitrag zur Geschichte der Synthese des Alkohols 857.

Naumann, Alex. Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen 344; Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen. II. In Aceton. III. In Pyridin 345.

Naumof s. Scharwin 1693.

Nawiaski, Paul s. Diels 1197.

Naylor, W. A. H. u. E. J. Chappel. Notiz über die Farbstoffe von Rosa gallica 1803.

Needham, Eduard Rushton u. William Henry Perkin jun. o-Nitrobenzoylessigsäure 1579.

Neelmeier, W. Einwirkung von Jod auf Silbernitrit 487.

Nef, J. U. Über die grundlegenden Anschauungen in der Chemie des Kohlenstoffelements 802; Dissoziationsvorgänge in der Glycol-Glycerinreihe 863.

Neilson, C. Hugh. Hydrolyse und Synthese von Fetten durch Platinschwarz 320.

Neilson, C. Hugh u. Owille H. Brown. Ionenwirkung auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platinschwarz 313; Ionenwirkung bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und der Hydrolyse von Buttersäureäthylester durch wässerigen Pankreasextrakt 334.

Neimke, Th. Verfahren zur Brikettierung von Steinsalz 623.

Neish, Arthur C. Neue Trennung des Thoriums von Cer, Lanthan und Didym mittels m-Nitrobenzoësäure 590.

Neisser, M. u. U. Friedemann. Studien über Ausflockungserscheinungen 113; Studien über Ausflockungserscheinungen. II. Beziehungen zur Bakterienagglutination 113.

Nernst, W. Zahlenwerte einiger wichtiger physikochemischer Konstanten 22; Bemerkung zur vorstehenden Notiz von Herrn Wegscheider 275; über die Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes auf Gemische von Toxin und Antitoxin 287; Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen 290; chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle 290; Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen 306.

Nernst, W. u. J. O. W. Barratt. Über die elektrische Nervenreizung durch Wechselstrom 2158.

Nernst, W. u. F. v. Lerch. Über die Verwendung des elektrolytischen Detektors in der Brückenkombination 207.

Nernst, W. u. J. Sand. Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure. I. Elektromotorisches Verhalten 439.

Netolitzky, Fritz. Über den giftigen Bestandteil des Alpensalamanders, Salamandra atra Laur 1864.

Nettel, Rudolf. Analytische Mitteilungen aus der Erdölpraxis 827.

Neuberg, Carl. Die Methylphenylhydrazinreaktion der Fructose 1130; zur Kenntnis der Pyrrolreaktion 1879; über Amyloid 2108.

Neuberg, C. s. Loewy 1174; s. Salomon 1213.

Neuberg, Carl u. Richard Milchner. Über das Verhalten der Kohlenhydrate bei der Autolyse und zur Frage nach der Bindung der Kohlenhydratgruppe in den Eiweißkörpern 2082.

Neuberg, Carl und Dora Rauchwerger. Über eine neue Reaktion auf Cholesterin 1509.

Neuberg, C. u. M. Silbermann. Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe. I. Über d- und l-Glycerinsäure 974. II. Die Verwandlung von Diaminopropionsäure in Isoserin 1188.

Neuburger, Albert. Historische Notiz zur Wasserzersetzung 249; die Fortschritte der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkalien während der letzten beiden Jahre 255; Darstellung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege 674.

Neue Photographische Gesellschaft, Aktiengesellschaft in Berlin-Steglitz. Verfahren zur Verhütung des Mattwerdens von lichtempfindlichen glänzenden Geweben in photographischen Bädern 179.

Neufeld, C. A. Über das Auftreten von Manganausscheidungen in Brunnenwasser 433.

Neumann, Albert. Nachträge zur „Säuregemischveraschung" und zu den an diese angeknüpften Bestimmungsmethoden 358.

Neumann, Albert u. Joseph Meinertz. Zur Schwefelbestimmung mittels Natriumsuperoxyd 451.

Neumann, B. Die elektrothermische Erzeugung von Eisen und Eisenlegierungen 674.

Neville, Allen u. Robert Howson Pickard. Studien über optisch-aktive Carbimide 1715.

Nicloux, Maurice. Bestimmung des Alkohols nach der Niclouxschen Methode in sehr verdünnten Lösungen 857; Studium der lipolytischen Wirkung des Cytoplasmas des Ricinussamens 1021; das Verseifungsvermögen der Ricinussamen 1021; die lipolytische Eigenschaft des Cytoplasmas der Ricinussamen ist nicht einem löslichen Ferment zuzuschreiben 1022; Mechanismus der Wirkung des Cytoplasmas (lipaséidine) im keimenden Samen. Synthetische Verwirklichung dieses Mechanismus in vitro 1022; über das Glycerin als normalen Bestandteil des Blutes 2103.

Nicolardot, Paul. Trennung von Chrom und Vanadium 533.

Nicolas u. Delaud. Über einen Apparat zur Stickstoffbestimmung 477.

Nicolle, J. Zur Frage der Probenahme 357.

Niedenführ, H. H. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure 490.

Niegemann, C. Bestimmung der unverseifbaren Stoffe in Leinölen 1068.

Niessen, Gebrüder v. Reinigung von Zuckerfabrikabwässern durch Gärung 1143.

Nietzki, R. u. August Vollenbrück. Fluorindine der Naphtalinreihe 2025.

Niewland, C. H. s. van Itallie 1792.

Nihoul, Ed. Über die Aufnahme von Nichttannin durch die Haut, sowie über den Einfluß der Berührungsdauer und die Natur der gerbenden Substanz 1826.

Nihoul, Ed. u. L. Van de Putte. Der Einfluß der in natürlichen Wässern enthaltenen Chloride und Sulfate auf die Ausziehbarkeit der Gerbstoffe 1825; über die in Gerbstofflösungen vor sich gehenden Umwandlungen 1825.

Nissenson. Bestimmung des Bleies, Silbers, Kupfers, Zinks und Antimons 749.

Nissenson, H. und A. Mittasch. Volumetrische Bestimmung von Arsen und Antimon in Nickelspeise 517.

Noelting, E. Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 im Benzolkern 1254; Farbstoffe der Naphtyldiphenylmethan-, Dinaphtylphenylmethan- und Trinaphtylmethanreihen 1506; über Bildung von Indazolen aus nitrierten orthomethylierten Aminen 1921.

Noelting, E. u. J. Demant. Über den Nitro-p-dimethylaminobenzaldehyd und einige seiner Abkömmlinge 1623.

Nordmann, Charles. Kontinuierliche Registrierung der Ionisation von Gasen und der Radioaktivität, die auf Spannungsverlust beruhen 203.

Norrenberg. Thermophorwasserbad 392.

North, B. s. Gardner 376.

Novák, J. s. Ryšavý 878.

Nové, H. Über die Gegenwart von Glucose in Tanninlösungen 1146.

Nowicki, Romuald. Strahlsauger 389; neue Laboratoriumsapparate 400; neue U-Röhrenform 400.

Noyes u. Coolidge. Elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen 212.

Noyes, A. Eine Methode zur qualitativen Analyse für alle durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagenen Metalle 359.

Noyes, W. A. Darstellung des Cyanessigesters 1192.

Noyes, William A. u. René de M. Taveau. Die Zersetzung von Nitroverbindungen 1738.

Noyes, William A., Gilbert Crawford, Charles H. Jumper, Edgar L. Flory u. Robert B. Arnold. Die Hydrolyse von Maltose und Dextrin durch verdünnte Säuren und die Bestimmung der Stärke 1154.

Nyssens, P. Zur Analyse von Kohle in Gemischen von Erde oder Gesteinstrümmern 544.

Oberheide, F. s. Wedekind 1360, 1362.

Obermiller, J. s. Pechmann 1608.

Oddo, Bernardo. Einwirkung von Acetylen auf Phenylmagnesiumbromid 1250; Verbindung von gemischten magnesiumorganischen Verbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen 1974; Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Nitrobenzol 1336.

Oddo, Giuseppe. Zur Geschichte der Konstitutionsfrage des Camphers 1730; metallorganische Synthesen in der Camphergruppe 1737.

Oechsner de Coninck, W. Synthese von Sulfaten nach M. Spring 463; einige Reaktionen von Uran- und Mangansalzen 731; einige neue Beobachtungen über die Oxyde des Urans 732; Beitrag zum Studium des Uranylchlorids 732; Oxyde und Carbonat des Urans 732.

Oehler, K. Verfahren zur Herstellung weißer und farbiger Reserven 1813; Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe 2051; Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure 2053; Darstellung substantiver Disazofarbstoffe aus Benzoyl-2, 5, 7-amidonaphtolsulfosäure 2053; Darstellung von substantiven Diazofarbstoffen 2053; Herstellung eines echten blauschwarzen Farbstoffs auf der Faser 2054; Darstellung blauer bis blauschwarzer Farblacke 2055.

Öholm, L. W. Hydrodiffusion der Elektrolyte 73.

Oerum, H. P. T. Kolorimetrische Eisenbestimmung im Blute mit Meislings Universalkolorimeter 398; zwei neue Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung 1135.

Oeser, A. s. Graebe 1460.

Oesterle, O. A. und Alexis Babel. Über Abbauprodukte des Aloins 1835.

Ötker, Ed. s. Störmer 1956.

Oetker, L. C. Verfahren zum Entbittern von Mandeln und ähnlichen Samen 1829.

O'Farrecley s. Moissan 86.

Ofner, Rudolf. Über die Abscheidung von Aldosen durch sekundäre Hydrazine 1126; Einwirkung von Benzyl phenylhydrazin auf Zucker 1129; zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen 1129; Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker. I. Abhandlung 1130; Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Zucker 1130; Beobachtungen über $\alpha\alpha$-Benzylphenylhydrazin 2055.

Ogilvy, D. J. Verfahren zur Darstellung von Ruß 539.

Ogloblin, W. N. Darstellung von Benzol und seinen Homologen aus russischer Naphta nach dem Verfahren von A. N. Nikiforoff 1270; Anilin-Toluidinöle aus kaukasischer Naphta 1377.

Ohmann, O. Zur Selbstentzündung des gelösten Phosphors 406.

Olig, A. u. J. Tillmans. Über das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren holländischer Butter 1054.

Olsen, J. C., E. S. Clowes u. Wm. O. Weidmann. Bestimmung von Mangan als grünes Sulfid 710.

Olsen, J. C. u. W. S. Rapalje. Zusammensetzung von vier Mangansulfiden 709.

Omelianski, W. Trennung der Wasserstoff- und Methangärung der Cellulose 2126.

Onfroy, P. Untersuchung des Absinths auf Farbstoffe 880.

Opfermann, Erich s. Busch 1941, 2057.

Oppenheimer, Carl. Angebliche Stickstoffgärung durch Fäulnisbakterien 2141.

Oppenheimer, Carl s. Abderhalden 2103.

Oppermann, Gustav s. Henrich 1936.

Orlow s. Konowalow 1562.

Orlow, E. J. Analyse von Lösungen hydroschwefligsaurer Salze. Analyse von Formalin 454; Einführung der Gruppen —CH_2OH und —CH_2— in einige primäre Amine der Benzolreihe und Darstellung von Verbindungen mit Imidcharakter 1419.

Ortlieb, G. s. Weirich 874.

Ortoleva, G. u. G. Vassallo. Einwirkung des Jods auf Dehydracetsäure in Pyridinlösung 1950.

Osa, A. S. de s. Harries 1283.

Osborne, Thomas L. u. Isaak F. Harris. Über die Tryptophanreaktion verschiedener Proteïne 2077; Bestimmung der Stickstoffbindung in den Proteïnkörpern 2078; über die Grenzen der Fällung mit Ammoniumsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen 2089; Anwendung von Molischs Reaktion auf vegetabilische Proteïne 2090.

Osmond, F. u. G. Cartaud. Das Bestehen kristallinischer Formen in Metallen 78.

Ost, H. Die Isomaltose 1137.

Oster, H. Über einige neue Indophenine 1879.

Osterberg, Emil s. Sherman 815.

Ostrogovich, A. Berichtigung 2027.

Ostwald, Wilhelm. Die Schule der Chemie. II. Teil 3; Elemente und Verbindungen 9.

O'Sullivan, James. Vergleichung der Produkte der Hydrolyse von Kartoffelstärke mit denen von Getreidestärken 1153.

Oswald, A. Untersuchungen über das Harneiweiß 1216; eine einfache klinische Methode, die verschiedenen Harneiweißstoffe getrennt quantitativ zu bestimmen 1217.

Otori, J. Die Pikrolonate einiger physiologisch wichtiger Verbindungen 1171; Oxydation des Pseudomucins und Caseïns mit Calciumpermanganat 2104; Spaltung des Pseudomucins durch starke siedende Säuren 2104.

Otori, J. s. **Kutscher** 808, 1199, 2082.
Ottmann, A. s. **Kostanecki** 1962.
Otto, Carl. Direkte Stahlerzeugung unter hohem Gebläsedruck 678.
Ottolenghi, D. Nachweis von Maismehl im Brot 2150.
Outerbridge jun., A. E. Das Molekül, das Atom und die neue Theorie der Materie 9.

Paal, C. u. Conrad **Amberger**. Kolloidale Metalle der Platingruppe 108.
Paal, C. u. Carl **Koch**. Über das 3, 6-Dimethylpyridazin 2016.
Paal, C. u. Franz **Voss**. Über kolloidale Silbersalze 782.
Pacini, D. Über Elektrizitätserregung beim Durchleiten von Luft durch Wasser, das durch verschiedene Substanzen verunreinigt ist 153; über die Elektrizitätserzeugung beim Durchleiten von Luft durch Wasser und über den elektrischen Widerstand der Lösungen 153.
Pacottet, P. s. **Mazé** 878.
Padoa, M. Gleichgewichte zwischen Chlorcampher und Bromcampher 95; Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen 95; Gleichgewichte zwischen Chlor- und Bromcampher 96.
Padoa, M. s. **Bruni** 60, 94.
Padoa, M. u. D. **Galeati**. Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch fremde Substanzen 84.
Padoa, M. u. C. **Tibaldi**. Bildung von Mischkristallen von Quecksilberchlorid und -jodid 94.
Paessler, Johannes. Über die Verwendbarkeit der Mangrovenrinde als Gerbmaterial 1823; über die Veränderlichkeit der Gerbstoffgehalte der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbextrakten hergestellten Brühen 1824; Zusammensetzung der aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbextrakten hergestellten Brühen von gleicher Konzentration 1824; über den Einfluß der in natürlichen Wässern vorkommenden Chloride bei der Auslaugung verschiedener Gerbmaterialien 1825; zur Gerbmaterialienanalyse 1825.
Page, Theodor Henry s. **Burgess** 1762, 1767.
Pagniello, Alfredo. Bestimmung der Feuchtigkeit im Brot 2150.
Paillot, R. Wirkung von Radiumbromid auf den elektrischen Widerstand des Wismuts 182.
Palazzo, F. Carlo. Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester 1952.
Palmans, L. Ein neuer Giftstoff 1818.
Panchaud, Adalb. Über die Bestimmung der Jodzahl von Fetten und fetten Ölen 1018; über die Wertbestimmung von Gummiharzen, Harzen und Balsamen 1787; die Cantharidinbestimmung in den Canthariden 1836.
Pander, R. s. **Michaelis** 1918.
Pannain, E. Zur quantitativen Bestimmung von Persulfaten 464.
Paoli, Umberto. Anwendung der Galvanoplastik für nichtleitende Gegenstände 266.
Paolini, V. s. **Balbiano** 1483.
Parastschuk, S. W. s. **Pawlow** 2136.
Parker, J. Gordon u. E. E. Munro **Payne**. Die Bestimmung von freier Schwefelsäure in Gerbflüssigkeiten oder Extrakten 1827; eine neue Methode zur Bestimmung des Tannins und der Gerbstoffmaterialien und die Identifizierung von Beimischungen zu Gerbextrakten und Gerbbrühen 1827.
Parr, S. W. Bestimmung von Gesamtkohlenstoff in Kohlen und Böden 544.
Parr, S. W. und C. H. **McClure**. Photometrische Bestimmung von Schwefel in Kohle 546.
Parravano, N. s. **Bellucci** 597.
Parsons, Charles Lathrop. Revision des Atomgewichtes von Beryllium 633; Gleichgewicht im System $BeO—SO_3—H_2O$ 636.
Partheil, A. u. J. A. **Rose**. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure durch Perforation mit Äther 656.
Partridge, C. L. s. **Jones** 2135.
Paschen, F. Über die Kathodenstrahlen des Radiums 186; über die durchdringenden Strahlen des Radiums 186; über die γ-Strahlen des Radiums 186.
Passburg, Emil. Verfahren zum Abscheiden der leichtflüchtigen Produkte aus Spiritus oder vergorener Maische 878.
Passow, H. Verfahren zur Darstellung von Cement aus Schlacke 577.
Pasternack, R. s. **Juckenack** 1054, 2154.
Pastrovich, P. Versuche zur Herstellung von Stearin aus Fettsäuren mit Hilfe von Alkohol 1012; über die Selbstspaltung roher tierischer Fette 1019.

Pastrovich s. Ulzer 1061.
Pateïn, G. Korrekturen bei der Bestimmung der Lactose in der Kuhmilch 1045; die in Essigsäure löslichen Albumine und die Albumosurie von Bence-Jones 1218.
Paterno, E. u. A. Mazzuchelli. Kolloidale Eigenschaften des Fluorcalciums 646.
Paternò, E. u. E. Ponnain. Elektrolytische Darstellung des Kaliumcyanats 1234.
Patten, A. J. u. E. B. Hart. Die Natur der in der Weizenkleie hauptsächlich vorkommenden Phosphorverbindung 1244.
Patten, Harrison Eastman. Eine analytische Studie über die Abscheidung von Aluminium aus Äthylbromidlösungen 260; Abscheidung von Zink aus Zinkchlorid in Acetonlösung 736.
Patten, H. E. u. W. R. Mott. Kritik von Clarkes neuem thermochemischem Gesetz 125; Zersetzungskurven von Lithiumchlorid in Alkoholen und die elektrolytische Abscheidung von Lithium 258.
Patterson, Thomas Stewart. Einfluß des Lösungsmittels auf das optische Drehungsvermögen aktiver Verbindungen. V. Teil. Optisches Drehungsvermögen einiger weinsaurer Salze in wässeriger Lösung 143; VI. Teil. Beziehungen zwischen dem Lösungsvolumen und dem Drehungsvermögen der Alkyl- und Kalium-Alkyltartrate in wässeriger Lösung 144; Vergleich der Drehungswerte von Weinsäuredimethyl-, -diäthyl- und -di-n-propylester bei verschiedenen Temperaturen 1005.
Patterson, T. S. s. Cohen 916.
Paul, Ludwig. Eine neue Base aus p-Phenylendiamin 1422; zur Geschichte der Naphtolsulfosäuren 1461; über eine neue sogenannte L-Reaktion 1796; über die Fluorazone, eine neue Gruppe von Farbstoffen, welche durch Zersetzung der Amidoazofarbstoffe beim Zusammenschmelzen mit Resorcin entstehen 1797; über einige neue Farbstoffe 1797; über die gegenseitigen Beziehungen der Safranine, Mauveïne, Induline, Indazine, Naphtylrot und -blau, Rosinduline und Magdalarot 2025; Diazoamidoverbindungen der Amidonaphtosulfosäuren 2034; eine natürliche Systematik der Azofarbstoffe 2040.
Paulesco, N. C. Wirkung der Alkalisalze auf lebende Substanz 54; Wirkung der Salze der alkalischen Erden auf lebende Substanz 54.
Pauly, H. Zur Kenntnis des Adrenalins 2162; Berichtigung 2162.
Pauly, H. u. A. Binz. Über Seide und Wolle als Farbstoffbildner 1810.
Pauly, Herm. Konstitution des Histidins 1202.
Pavesi, Vittorio. Die Bestandteile des ätherischen Öles von Amorpha Fruticosa 1762.
Pawlewski, Br. Kondensation der Oxime mit Senfölen 1412; über die Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivate dieser Säure 1546.
Pawlicki, P. s. Scholtz 1865.
Pawlow, J. P. u. S. W. Parastschuk. Über die ein und demselben Eiweißferment zukommende proteolytische und milchkoagulierende Wirkung verschiedener Verdauungssäfte 2136.
Pawlow, W. E. u. D. G. Gerassimoff. Über die Bestimmung des Grades der hydrolytischen Spaltung auf jodometrischem Wege 302.
Pay, Erwin de s. Kauffmann 1465.
Payne, E. E. Munro s. Parker 1827.
Peachey, S. J. s. Pope 1248.
Pearce, F. u. Ch. Couchet. Über die Reduktionserscheinungen bei Wechselstromelektrolyse 262.
Pècheux, Hector. Über die Legierungen von Aluminium mit Magnesium und Antimon 662; über die Legierungen von Aluminium mit Wismut und Magnesium 662; Thermoelektrizität von Aluminiumlegierungen 663; über eine Eigenschaft von Zinn-Aluminiumlegierungen 663; über die Zink-Aluminiumlegierungen 737; über die Blei-Aluminiumlegierungen 753.
Pechmann, H. v., W. Bauer und J. Obermiller. Über eine Synthese von Benzolabkömmlingen aus Glutaconsäureester 1608.
Pechmann, H. v. u. W. H. Mills. Über die Chlorcumalinsäure und ihre Überführung in Derivate des Pyridins 1949; über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromcumalinsäureester 1949.
Pechmann, H. v. u. K. V. Sidgwick. Über Acetondipropionsäure und ihre Derivate 971.
Peckham, S. F. Technische Analyse von Cementen 581.
Pélabon, H. Gemische einiger Sulfide und Selenide mit den entsprechenden Metallen 452; über die Mischungen von Antimontrisulfid und Antimon 529.

Pelet, L. u. V. Garnti. Volumetrische Bestimmung des Methylenblaus 2015.

Pelet, L. u. W. Redard. Über Diazoaminofuchsin und Diazoaminorosanilin 2036.

Pellet, H. Analyse der Kohlen 543.

Pellet, H. u. L. Über die direkte Bestimmung des Zuckers in der Rübe mit Hilfe der Wassermethoden von Pellet: Nichteinwirkung der Luft auf die Resultate 1147.

Pellini, Giovanni. Quantitative Tellurbestimmung durch Elektrolyse 467.

Pellini, G. u. M. Vaccari. Chemische Wirkung des Radiums 182.

Pellizza, Arturo. Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen 395.

Peratoner, A. u. R. Spallino. Über das angebliche Monojodacetylen 846.

Perkin, Arthur George. Bestimmung von Acetylgruppen 1264; der Farbstoff der Blumen von Butea frondosa, mitbearbeitet von John Hummel 1799; Notiz über die Katechine 1823; ein Bestandteil des Javaindigos 1899.

Perkin, Arthur George s. Green 1592.

Perkin, Arthur George u. Frederick Mollwo. Studien über die elektrolytische Oxydation von Phenolen 1476.

Perkin, Arthur George u. Samuel Phipps. Notizen über einige natürliche Farbstoffe 1799.

Perkin, F. M. s. Fontana 1294.

Perkin, F. M. u. A. Fontana. Elektrolytische Oxydation des Anthracens 1293.

Perkin, F. M. u. H. D. Law. Elektrolytische Oxydation der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. I. Teil. Kohlenwasserstoffe, welche die Methylgruppe enthalten 1273.

Perkin, F. Mollwo u. W. C. Prebble. Elektroanalyse des Kobalts und Nickels 700; elektrolytische Bestimmung des Goldes 791.

Perkin jun., William Henry. δ-Ketohexahydrobenzoësäure 1565.

Perkin jun., William Henry s. Needham 1579.

Perkin jun., William Henry. Versuche über die Synthese der Terpene. I. Synthese des Terpinhydrats, inaktiven Terpineols und Dipentens 1721.

Perkin jun., William Henry u. Alice Emily Smith. Die cis- und trans-Modifikationen der $\alpha\alpha\gamma$-Trimethylglutaconsäure 1000.

Perkin jr., William Henry u. Jocelyn Field Thorpe. $\alpha\alpha$-Dimethylbutan-$\alpha\beta\delta$-tricarbonsäure, γ-Keto-$\beta\beta$-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure und Synthese des inaktiven α-Campholactons, d. inaktiven α-Campholytsäure und der β-Campholytsäure (Isolauronolsäure) 931.

Perkin jr., Will. Henry u. Whipp Brothers u. Tod. Verfahren zum Behandeln von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinsten oder Geweben 1814; Verfahren zum Feuersichermachen von Rohbaumwolle 1814.

Perl, Ludwig u. Viktor Stefko. Untersuchung von Chromeisenstein 716.

Perman, Edgar Philip. Zersetzung und Synthese von Ammoniak 472.

Perman, E. P. u. G. A. S. Atkinson. Zersetzung von Ammoniak in der Hitze 472.

Perrier, G. Bemerkung zu einer Mitteilung von C. Graebe über ein Benzoylacenaphten. Prioritätsreklamation 1669.

Perrin, Jean. Mechanismus der Kontaktelektrizität und der kolloidalen Lösungen 225.

Perrin, F. s. Lumière 978, 1196.

Perrot, F. Louis s. Jacquerod 115, 119.

Perruchon, L. s. Urbain 1022.

Petavel, J. E. s. Hutton 29.

Peters, Rudolf. Verfahren zur Verwertung der Überreste der Lichtkohlen oder Bogenlampen 540.

Petersen, Emil. Über einige Cyanverbindungen von Vanadin 584.

Petersen, Friedrich. Untersuchungen über den elektrischen Widerstand der Milch 1037.

Petersen, Julius. Über den qualitativen Nachweis der Kieselsäure 569.

Petit, Joseph s. Brochet 253, 254, 263, 264, 799.

Petit, P. Einfluß der Acidität auf die Enzyme 2125; Wirkung der Wärme u. der Acidität auf die Amylase 2125; Wirkung der Wärme und der Acidität auf gelöste Amylase 2125.

Petitti, Vincenzo s. Bakunin 1855.

Petrenko, G. J. Zur Frage der katalytischen Erscheinungen bei der Gewinnung der Überschwefelsäure 464.

Petrenko-Kritschenko, P. u. F. Dolgopolow. Zur Charakteristik der aromatischen Aldehyde und Ketone 1611.

Pettit, J. H. u. J. O. Schaub. Bestimmung von organischem Kohlenstoff im Boden 574.

Pfanhauser, W. Stromausbeute bei bewegten Kathoden in cyanidhaltigen Silberbädern 779; Stromausbeute bei elektrolytischen Silberbädern 779.

Pfannenstiel, Adolf s. Willstätter 1686, 1688.
Pfannstiel, August. Wertigkeit der Elemente 18.
Pfaundler, L. Über die dunkeln Streifen, welche sich auf den nach Lippmanns Verfahren hergestellten Photographien sich überdeckender Spektren zeigen (Zenkersche Streifen) 169.
Pfeiffer, H. s. Einhorn 1475.
Pfeiffer, Otto. Explosionspipette mit Wasserfüllung 384; zur Schwefelbestimmung nach Eschka 451; Bestimmung von Benzoldampf im Leuchtgas 820.
Pfeiffer, P. Zur Stereochemie des Chroms. I. (Experimentell mitbearbeitet von P. Koch, G. Lando u. A. Trieschmann) 721; Beitrag zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, speziell der ungesättigten Systeme 808; Darstellung der Phenylverbindungen der Elemente der Phosphorgruppe 2068.
Pfeiffer, P. u. Ida Heller. Monomethylzinnverbindungen. III. 1248.
Pfeiffer, P. u. K. Schnurmann. Beitrag zur Darstellung von Alkyl- und Arylzinnverbindungen 1247.
Pfeiffer, P. u. P. Truskier. Zur Darstellung organischer Blei- und Quecksilberverbindungen 2074.
Pfister, Alfred s. Fichter 918, 923.
Pflüger, Akkumulatoren-Werke. Verfahren zur Darstellung von Sammlerelektroden mit die wirksame Masse durchziehenden Kanälen 239.
Pflüger, Eduard. Abgekürzte quantitative Analyse des Glycogens 1156.
Pfropfe, C. A. Chemische Fabrik. Verfahren zum Zerpulvern und Reinigen von Flußspat 645.
Phelps, J. K. Die Anwendung von Eisensulfat bei der Bestimmung von Chloraten und Bromaten 443; Bestimmung von Nitriten in Abwesenheit von Luft 487.
Philippe, L. s. Maquenne 1863, 1864.
Philoche, Ch. Studien über die Wirkung der Maltase. Konstanz des Fermentes. Einfluß der Reaktionsprodukte 2123.
Phipps, Samuel s. Perkin 1799.
Phisalix, C. Einfluß der Radiumstrahlen auf die Giftigkeit des Schlangengiftes 191.
Piccini, Galeazzo. Allgemeine Darstellungsmethode der substituierten Malonsäuren 977; Kondensation des Cyanessigesters mit einigen aromatischen Dioxyaldehyden 1632.
Picek, Jan s. Brauner 606.
Pick, Hans. Über die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol 1683.
Pickel, Georg. Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff 416.
Pickles, Samuel Shrowder u. Charles Weizmann. Einwirkung von Anhydriden auf Organomagnesiumbromide. Teil I. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf α-Naphtylmagnesiumbromid 1584; die Halogenderivate von Naphtacenchinon 1711.
Pictet, Amé. Über pyrogene Umlagerungen in der Pyrrolreihe 1880.
Pictet, Amé s. Khotinsky 1883.
Pictet, Amé, Pierre Crépieux u. Arnold Rotschy. Synthese des Nicotins 1988.
Pictet, Amé u. A. Rotschy. Synthese des Nicotins 1987.
Pierre. Indirekte Bestimmung des Fettes in Milch 1041, 1042.
Pierre, L. Zur Analyse von Appreturen 1809.
Pietsch, E. Enteisenungsanlage für Brunnenwässer 419.
Pignet, A. s. Foerster 242, 260, 261; s. Werner 1674.
Pillion, L. Verfahren zur Herstellung von unentzündlichem bzw. schwer entzündlichem Celluloid 1168.
Piloty, Oskar. Über die Harnsäuregruppe. I. Konstitution des Murexids und einiger ihm nahestehender Harnsäurederivate, mitbearbeitet von Karl Finckh 1222; über die Harnsäuregruppe. II. Über das Uramil, mitbearbeitet von Carl Finckh 1223.
Pilz, Ferd. Ein neuer Bürettenverschluß 379.
Pinckney, Reuben M. s. Alway 1523.
Pinnow, Joh. Über die Reaktion zwischen Thiosulfat und Persulfat 175; Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung der schwefligen Säure 457.
Pintza, Alexander s. Guye 470; s. Jaquerod 456.
Pip, W. Neue Laboratoriumsapparate 402.
Piqueur, H. Zink-Kohle-Element mit einer Flüssigkeit 238.
Pissarjewsky, L. W. Zur Frage der Größe der Gleichgewichtskonstante einer und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln 292.
Pietrusky, Kurt. Das Bettsche elektrolytische Verfahren zum Reinigen von Blei 748.
Pitsch, M. Die Untersuchung von Zucker auf Zinngehalt 1146.

Piutti, Amaldo. Dichte der Asparagine 1204.
Piva, Umberto. Über den Einfluß des Druckes der Blasen bei der Elektrisierung von Luft beim Durchsprudeln durch reines Wasser oder durch Lösungen von Säuren und Salzen 154.
Plancher, G. u. O. Carrasco. Einwirkung von Chloroform auf $\alpha\beta$-Dimethylindol und die Umwandlung von Pyrrol in Pyridin 1889; über die Darstellung und die Umwandlungen einiger Körper aus der Tetrahydrocarbazolreihe 1907.
Plancher, G. u. F. Cattadori. Oxydation des Pyrrols zu Maleïnimid 1881.
Plancher, G. u. C. Ravenna. Studien über die Assimilation des Kohlenstoffs in den Pflanzen. I. Über die angebliche Bildung von Formaldehyd 2142.
Plato, Wilhelm s. Ruff 435, 640.
Platz, Ludwig s. Dieckmann 1098.
Planès, Paul. Kolorimetrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds 434.
Pleissner, M. Untersuchung über die relative innere Reibung von Speisefetten und fetten Ölen 1016.
Pleus, B. s. Liebermann 1696, 1878.
Plimmer, Robert Henry Aders. Trennung und Bestimmung von Silbercyanid und Silberchlorid 782; Bildung von Blausäure bei der Oxydation von Eiweißkörpern 2076.
Plotnikow, W. A. Das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen in Brom 215; die elektrische Leitfähigkeit ätherischer Phosphorsäurelösungen 504; über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff 669; über die Verbindungen des Dimethylpyrons mit Trichloressigsäure 1951.
Plzák, Fr. u. E. Hušek. Die Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle 321.
Pochettino, A. Über die Kathodoluminescenz der Metalle 160.
Pötter, Heinr. s. Grossmann 144, 1001.
Pogorjelsky, S. A. Einwirkung von Chlor auf Isobutylen 833; Einwirkung von Brom auf Isobutylen 836.
Pohl, E. Verfahren zur Darstellung von Dinassteinen 584.
Polenske, Ed. Eine neue Methode zur Bestimmung des Kokosfettes in der Butter 1053.
Politzer, Arnold. Verbesserte Laboratoriumsapparate 401.
Polacci, Egidio. Erkennung der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel 566; Diffusion der Rhodanwasserstoffsäure im Pflanzen- und Tierreiche. Ihre Wirkung auf Kalomel 1214; Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel 1235; chemische Untersuchungen über das Eiweiß und das Eidotter und über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf nicht gekochte Eier 2087.
Pollacsek, E. Verfahren zur Entschwefelung der Rauchgase vermittelst mit Brennstoff in Stücken geformten Kalkes 551.
Pollak, Alfred. Die stärkeabbauenden Enzyme im Grünmalz 2124.
Pollak, Josef. Notiz, einen Quecksilberdestillierapparat betreffend 772.
Pollak, J. s. Herzig 1476, 1477, 1801, 1802.
Pollak, Leo. Zur Frage der einheitlichen und spezifischen Natur des Pankreastrypsins 2137.
Pollok, James Holms. Die Bildungswärme des Berylliumchlorids 636; Zusammensetzung des Berylls 637.
Polte, E. Verfahren zur Darstellung von massiven Körpern aus Wolfram und Blei 753.
Pomeranz, C. u. F. Sperling. Über das Lactucon 1820.
Pommerehne, H. Über das Damascenin 1849.
Ponnain, E. s. Paternó 1234.
Ponsot, A. Zur Notiz von Guillemin: „Über Osmose" 49; über ein experimentelles Gesetz, betreffend den Transport gelöster Salze 250; die Gleichgewichtsfaktoren Kapillardruck und Schwere 274; einfache Beweise der Phasenregel 274.
Pontio. Die Handelsanalyse von Kautschukwaren 1784.
Pontius, J. Eine neue chlorometrische Methode 441.
Ponzio, Giacomo. Über einige Säuren der Ölsäurereihe. I. Mitt. 2,3-Ölsäure 924; über die Isoerucasäure 926; Semicarbazone der Isonitrosoketone und der Acyldinitrokohlenwasserstoffe 1116.
Pool, Buena. Notiz über eine neue Aluminiumquelle 659.
Pool, J. F. A. Einiges über die Phenolreaktion von Jaquemin und ihre Anwendung zum Nachweis von Nelkenöl im Zimtöl 1774.
Pope, William J. s. Hübner 1812.
Pope, William Jackson u. George Clarke jun. Die Spaltung des äußerlich kompensierten Dihydro-α-methylindols 1891.

Pope, W. J. u. S. J. Peachey. Darstellung von Tetraalkylderivaten des Stannimethans 1248.

Popp, M. Untersuchungen über die Gottlieb-Rösesche Fettbestimmung 1044.

Porcher, Ch. u. Ch. Hervieux. Über das Harnchromogen nach subkutanen Skatolinjektionen 1215.

Porter, C. s. Jackson 1686.

Porter, H. C. Verfahren zur Herstellung einer Sammlerplatte 240.

Portner, E. G. s. Fireman 297.

Posner, E. R. u. William J. Gies. Bilden die Mucoide Verbindungen mit anderen Eiweißkörpern? 2104; Verdaulichkeit von Bindegewebsmucoiden in Pepsinsalzsäure 2105.

Posner, Theodor. Zur Kenntnis der Disulfone. XIII. Weitere Mitteilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone 1684; über die Konstitution der Phenochinone, Thiophenochinone und Chinhydrone 1689.

Posternak, Swigel. Verfahren zur Gewinnung der organischen in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindung 2147.

Potter van Loon, J. Benzidinumlagerung 2055.

Potter van Loon, J. s. Holleman 2055.

Pottevin, Henri. Biochemische Synthese des Oleïns und einiger Ester 1012.

Poul la Cour. Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam 774.

Poulsson, E. Isokreatinin und dessen Identität mit Kreatinin 1201.

Power, Frederick Belding u. Frank Howarth Gornall. Die Bestandteile der Chaulmoograsamen 1064; die Konstitution der Chaulmoograsäure 1065, 1066; Gynocardin, ein neues, Cyan bildendes Glucosid 1830.

Power, Frederick Belding u. Frederick Herbert Lees. Zusammensetzung des ätherischen Öles vom kalifornischen Lorbeer 1767.

Power, Frederick Belding u. Frank Tutin. Eine linksdrehende Modifikation des Quercits 1429; chemische Untersuchung der Gymnemablätter 1820.

Pozzi, Zaffiro. Rasche Methode zur indirekten Bestimmung des Arsens 515; kurze Bemerkungen zu der Notiz von Dr. A. Archetti bezüglich des Nachweises der Rhodanwasserstoffsäure im Harn mittels der von Professor Pollacci befolgten Methoden 1214; Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Harn 1214, 1215.

Pozzi-Escott, Emm. Kleiner Laboratoriumsapparat für Wasserdampfdestillationen 393; Bestimmung des Alkohols nach Nicloux in sehr verdünnten Lösungen 857; Bestimmung des Alkohols in sehr verdünnten Lösungen 858; Bestimmung der schwefligen Säure in der Melasse 1147; Synthese und Untersuchung der substituierten cyklischen Thiohydantoine 1414; Untersuchung und Synthese einiger symmetrischer cyklischer Thioureïde 1414; Untersuchungen über einige Azoderivate der ββ- und αα-Dinaphtole 1461; Untersuchungen über die Azofarbstoffe aus 2,2-Dinaphtol 2035; über das gleichzeitige Vorkommen von oxydierenden und reduzierenden Diastasen in der lebenden Zelle und das Oxydationsvermögen der Reduktasen 2132.

Pozzi-Escot, M. E. Katalytische Eigenschaften einiger Diastasen. Gesetz der Einwirkung von Katalase auf Wasserstoffsuperoxyd 334; Farbenreaktionen der Molybdänsäure 724. Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen 818; Bemerkungen über die chemische Natur der Diastasen 2110; Untersuchungen über eine Hefe aus dem Zuckerrohr von Nicaragua 2117; über die Bildung von Schwefelwasserstoff bei der alkoholischen Gärung 2120; Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch das Philothion und die Hefereduktasen 2132.

Prager, B. Vergleichende Untersuchung des tinktoriellen Verhaltens der drei isomeren Oxyazobenzole 2044.

Prause, H. s. Juckenack 2154.

Prebble, W. C. s. Perkin 700, 791.

Precht, H. Kaliumbestimmungen mittels Überchlorsäure 626.

Precht, J. Die Wärmeabgabe des Radiums 186; über das Spektrum des Radiums 186.

Precht, J. s. Runge 185.

Prentice, Bertram. Die Konstitution der Pyrazolidonderivate. β-Phenylazoisovaleriansäure und s-β-Phenylhydrazinobuttersäure 1920.

Prescher, Johannes. Borsäure in Nahrungsmitteln 657; Kriterien für die Reinheit tierischer und pflanzlicher Fette im Rahmen des deutschen Arzneibuches 1014.

Prettner, August s. Einhorn 2027.

Preuner, G. Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf 301.
Prianischnikow, D. Einwirkung von 4%iger Schwefelsäure auf das Legumin 2090.
Price, Thomas Slater u. John Albert Newton **Friend**. Einwirkung von kolloidalem Platin auf Gemische von **Caro**scher Überschwefelsäure mit Hydroperoxyd 464.
Prilejajew, N. Über Oxoctenol 888.
Pringsheim, Hans H. Zum Gebrauche des Natriumsuperoxyds in der Analyse 361; Analyse organischer Substanzen mit Hilfe von Natriumsuperoxyd 814.
Prinke s. **Hensel** 1764.
Prior. Über neuere Maischverfahren 1153.
Procter, H. R. Einige neue Methoden der technischen Wasseranalyse 424.
Prokopeczko, Al. s. **Bandrowski** 2038.
Prud'homme, Maurice. Ätzen von Indigo mit Ferricyankalium und Ätznatron 812, 1901.
Prytz, K. Gefriertemperaturen von Lösungen als konstant verbleibende Temperaturen 56.
Pschorr, R. Überführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase 1861.
Pschorr, R. s. **Bergell** 1850; s. **Decker** 2008.
Pschorr, R. u. C. **Massacin**. Konstitution des Thebenins 1856.
Pschorr, R. u. M. **Silberbach**. Destillation von Guajacol mit Bleioxyd 1463.
Puccianti, L. Über die Fluorescenz des Natriumdampfes 160.
Pulsifer, H. B. Ein Kontaktprozeß zur Bereitung von ammoniakfreiem Wasser 418; die Bestimmung geringer Mengen Ferrieisen mittels Acetylaceton, speziell bei Wasseranalysen angewendet 430; eine vollständig neue Methode zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl 689.
Pummerer, Rudolf s. **Willstätter** 973, 1951.
Pupkin, Z. s. **Salaskin** 2102.
Purdie, Thomas u. James Colquhoun **Irvine**. Die stereoisomeren Tetramethylmethylglucoside und die Tetramethylglucose 1133.
Purgotti, A. u. N. **Monti**. Einige neue Salolderivate 1568.
Purgotti, A. u. L. **Zanichelli**. Über die Katalyse des Hydrazins 478.
Purucker, G. s. **Reichart** 2152.
Puschin, N. A. Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Legierungen des Quecksilbers" 775.

Quartaroli, A. Einige thermochemische Vergleiche 120; über Reaktionsgeschwindigkeiten in wässeriger Lösung nahe beim Punkte der maximalen Dichte 320; neue Methode zur Unterscheidung natürlicher Butter von künstlicher 1050.
Quennessen, L. Die Absorption von Wasserstoff durch Rhodium 793.
Quériault, H. Die Inversion des Rohrzuckers in sauren Fruchtsirupen 1141.
Quesneville, G. Über die Bestimmung der Fettkörper in der Milch 1041.
Quincke, G. Bildung von Schaumwänden, Beugungsgittern und Perlmutterfarben durch Belichtung von Leimchromat, Kieselsäure, Eiweiß usw. 105; Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen 105.

Rabe, Hermann. Über Messungen von höheren Temperaturen in der Technik 115; Temperaturregelung in Bleitürmen 459.
Rabe, Paul. Zur Kenntnis der 1,5-Diketone 1606; Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen. (II. Abhandlung.) Über desmotrop-isomere cyklische β-Ketonsäureester 1607; Synthesen bicyklischer Systeme mit Brückenbindung. III. Mitt. Über die Anlagerung von Acetessigester an Methylcyklohexenon 1640.
Rabe, Paul und William **Denham**. Notiz über eine Jodmethylatabspaltung in saurer Lösung 1846.
Rabe, Paul und Karl **Weilinger**. Synthesen bicyklischer Systeme mit Brückenbildung. II. Mitt. Über die Anlagerung von Acetessigester an Carvon 1641.
Rabischong, Julien. Einwirkung der Diazochloride auf die Oxalessigester 2062; Einwirkung der Diazochloride im Überschuß und in Gegenwart von Alkali auf Oxalessigsäureester 2063; Einwirkung der Diazochloride auf die substituierten Oxyfumarsäureester 2064; Einwirkung der Tetrazochloride auf die Oxalessigester 2064.
Raehlmann, E. Ultramikroskopische Untersuchung von Lösungen der Albuminsubstanzen und Kohlehydrate und eine neue optische Methode der Eiweißbestimmung bei Albuminurie 819.

Raikow, P. N. Untersuchungen über die Einwirkung von Kohlensäure auf die Hydrate und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle 619; Analyse eines Bärenfettes 1029.

Raikow, P. N. u. P. Schtarbanow. Versuche zur Bestimmung des Alkoholgehaltes des Weines nach seiner Entflammungstemperatur 874.

Rainer, J. Über das Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds 1098.

Raken, H. Die Umwandlung von Diphenylnitrosamin in p-Nitrosodiphenylamin und deren Geschwindigkeit 1381.

Ramage, Hugh. Siedepunkte homologer Verbindungen 43; über die Verteilung der Metalle im elektrischen Funken und über deren Spektra 129; die Siedepunkte homologer Verbindungen 808.

Ramboldini, G. Verfahren zum Rösten gemischter Schwefelerze, insbesondere von kupferarmem Schwefelkies 759.

Ramsay, William und J. Norman Collie. Das Spektrum der Radiumemanation 192.

Ramsay, William u. Frederick Soddy. Neue Versuche über die Bildung von Helium aus Radium 184.

Ramsden, W. Abscheidung fester Körper in den Oberflächenschichten von Lösungen und „Suspensionen“ (Beobachtungen über Oberflächenhäutchen, Blasen, Emulsionen und mechanische Koagulation) 106.

Rapalje, W. S. s. Olsen 709.

Raper, Henry Stanley, John Thomas Thompson und Julius Behrend Cohen. Die Wirkung von Natriumhypochlorit auf aromatische Sulfonamide 1396.

Raper, Henry Stanley s. Cohen 1543, 1544.

Rasch, Ewald. Die gesetzmäßige Abhängigkeit der photometrischen Gesamthelligkeit von der Temperatur leuchtender Körper 117.

Raschig, F. Neue Normalsubstanzen zur Titerstellung und über Jodometrie 378; zur Theorie des Bleikammerprozesses 458.

Rathenau. Über Calciumdarstellung 640.

Ratz, Florian. Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen 1203.

Rauchwerger, Dora s. Neuberg 1509.

Raupenstrauch, G. A. Verfahren zur Darstellung von als Anstrich-, Imprägnierungsmittel bzw. als Desinfektionsmittel oder dgl. zu verwendenden Metallseifenlösungen 1074.

Rausch von Traubenberg, Heinrich Freiherr. Absorption der Emanation des Freiburger Leitungswassers und der Radiumemanation durch verschiedene Flüssigkeiten 201.

Rauter, Gustav. Anorganische chemische Industrie. I. Bändchen: Die Leblanc-Sodaindustrie und ihre Nebenzweige. II. Bändchen: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes. III. Bändchen: Anorganische chemische Präparate 341; die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels 576.

Raveau, C. Elementarer Beweis der Phasenregel 274.

Ravenna, C. s. Plancher 2142.

Rây, Prafulla Chandra. Die Nitrite der Alkalimetalle und alkalischen Erden und ihre Zersetzung in der Hitze 653; Mercurinitrit und seine Zersetzung durch Hitze 777; Theorie der Bildung von Quecksilbernitrit und seine Überführung in verschiedene Quecksilbernitrate 778.

Rayleigh, Lord. Über die Kompressibilität von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd zwischen den Drucken von einer Atmosphäre und einer halben Atmosphäre und über die Atomgewichte der betreffenden Elemente 24; über die Dichte von Stickoxyd 485.

Raýman, Bohuslav u. Karel Kruis. Über den Ursprung des Amylalkohols in gegorenen Flüssigkeiten 2121.

Raynaud, E. Verfahren zum Festmachen von Flüssigkeiten, insbesondere Kohlenwasserstoffen und Alkoholen vermittelst natriumsilikathaltiger Natronseifen 1074.

Reale, G. Umwandlung der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in Alkohole und Fettsäuren durch Verseifung von Walrat 828.

Rebenstorff, H. Differentialaräopyknometer 397; Vorrichtung zum Austrocknen von Flaschen 406; das Bleichen mit schwefliger Säure 457.

Recchi, V. Über die Analyse der Zündmischung 819.

Redard, W. s. Pelet 2036.

Reeb s. Schlagdenhauffen 2144.

Regener, E. s. Warburg 149.

Reich, Albert. Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde 1196.

Reich, Max. Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde und von Formamid auf Acetophenon 1196.

Reichard, C. Die Empfindlichkeit der Natriumnitroprussid-Reaktion 359; über die Einwirkung des Natriumnitroprussids auf Alkalien, Carbonate, Bicarbonate und Ammoniak 359; Wismutreaktionen 530; Einwirkung des pikrinsauren Natriums auf Natriumcarbonatlösungen 625; Reaktionen des Baryumsuperoxydes gegen Titanschwefelsäure. Eine analytische Studie über den Nachweis der Superoxyde 651; Einwirkung salpetrigsaurer Alkalien auf Nickelsalze 702; Einwirkung des salpetrigsauren Kaliums auf Nickeloxydulsalze 703; zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen 1840; zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Neue Reaktionen zum Nachweis des Cocaïns 1847; neue Cocaïnreaktionen 1848; zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. IV. Morphin 1852, 1853; kritische Untersuchung einiger Strychnin- und Brucinreaktionen und Mitteilung neuer Reaktionen 1866; kritische Untersuchung einiger Brucin- und Strychninreaktionen und Mitteilung neuer Reaktionen. I. Brucin 1868; Anwendung des Antipyrins in der Analyse (Nitritreaktionen) 1916.

Reichard, Paul s. **Harries** 1188.

Reichart, Albert und G. **Purucker**. Extraktbestimmungen in Gersten 2152.

Reichel, H. u. K. **Spiro**. Fermentwirkung und Fermentverlust 338, 2110.

Reichel, J. s. **Auwers** 1373.

Reid, E. Weymouth. Osmotischer Druck von genuine Eiweißkörper enthaltenden Lösungen 2075.

Reimann, Carl. Verfahren zur Veränderung des Tabakgeschmackes 1989.

Reimer, C. L. Zur Geschichte des Chinophtalons 1997.

Reimer, Marie s. **Kohler** 1348.

Reimers, Friedrich. Verfahren zur Darstellung von Koksbriketts aus Braunkohlen jeglicher Art 542.

Reinboldt, B. Die Molisch-Udranszkysche α-Naphtolschwefelsäurereaktion 1876.

Reinganum, Max. Berechnung des Molekularvolumens von Halogensalzen aus den Atomvolumina der Bestandteile 21; Beziehung der Serienspektren zum Atomvolumen 21; zur Frage genauer Molekulargewichtsbestimmungen aus der Dampfdichte 23; über den von Wirkungssphären freien Raum in einer Flüssigkeit und über das Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung 50.

Reinhardt, K. s. **Lunge** 459.

Reis, Felix. Abdichtung zwischen Trichter und Flasche bei Vakuumfiltrationen 402; s. **Erlenmeyer** 1577.

Reisch, R. s. **Seifert** 2121.

Reiss, Emil. Eine neue Methode der quantitativen Eiweißbestimmung 2078.

Reiss, F. Wie muß der Alkohol als Reagens auf saure Milch beschaffen sein? 1036; Anweisung zur schnellen und sicheren Begutachtung der Milch 1039; über die Prinzipien des Nachweises eines Wasserzusatzes zur Milch 1040.

Reiss, Rudolf. Verfahren zur Darstellung einer leicht absorbierbaren, salbenförmigen Salicylsäureseife 1074.

Reissert, Arnold. Kondensation zwischen aromatischen Nitrokörpern und Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen 1336; die geschwefelten Anilide der Oxalsäure und ihre Umwandlungsprodukte 1416.

Reissert, Arnold u. H. **Heller**. Reduktionsprodukte des 2,4-Dinitrophenylacetessigesters 1580.

Remfry, Frederick George Percy s. **Baron** 1977.

Remy, Emil. Analyse eines Gemisches von Saccharose, Glucose und Lävulose 1146.

Renard, Adolphe. Die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd 1035.

Renault. Zum Nachweis von Eiweiß in sauren Harnen nach Alkalisierung 1218.

Rendle, Theodore s. **Ling** 1137.

Rengade, Etienne. Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Metallammoniumverbindungen 475; Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die Metallammoniumverbindungen 620.

Renouf, N. s. **Crossley** 1265.

Renz, Carl. Über Indium 747; über Indophtalon 1888.

Renz, Carl und Martin **Hoffmann**. Kondensationsreaktionen des Thallins und Cotarnins 1859.

Requier, Paul. Untersuchungen über das Scammonin 1793.

Resenscheck, F. s. **Gutbier** 466, 467, 789.

Reuterdahl, A. Das radioaktive Atom 182.

Reutter, L. s. **Tschirch** 1788, 1792.

Reverdin, Frédéric und Ernst Delétra. Chlornitro- und Nitroderivate des 4-Oxy-2', 4'-dinitrodiphenylamins 1382.
Reverdin, Frédéric, Auguste Dresel und Ernest Delétra. Über das Chlordinitrotoluol $C_6H_2CH_3$[1]Cl[3](NO_2)[4, 6] 1342.
Reverdin, Frédéric und August Dresel. Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-aminophenols und des 4-Aminophenols 1456; Mononitroderivate des p-Aminophenols 1456.
Reychler, A. Zur Theorie der „beweglichen Ionen" 68.
Rey-Pailhade, J. de. Neue Untersuchungen über das Philothion 2132.
Ribaut, H. s. Abelous 2132.
Richard, J. s. Lipp 1982.
Richards, Joseph W. Die Thermochemie der elektrolytischen Dissoziationstheorie 123; die thermische Wirksamkeit eines Cementrotationsofens 580.
Richards, Theodore William. Die metrische Volumeinheit 7; Bedeutung der Veränderung des Atomvolumens 4. Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken 41.
Richards, Theodore W. und Harold Bisbee. Eine schnelle und bequeme Methode zur quantitativen elektrolytischen Abscheidung des Kupfers 761.
Richards, Th. W. u. Fr. Bonnet. Das veränderliche Gleichgewicht von gelöstem Chromsulfat 302.
Richards, Th. W. und Sidney Kent Singer. Notiz über eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen Quecksilber 773.
Richards, Th. W. u. Willfred Newsome Sull. Neue Methode, Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen. Mit Anwendungen auf Brom, Jod, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor, Wasser und Glas 40.
Richards, Th. W. und Roger Clark Wells. Das Nephelometer, ein Instrument zur Entdeckung und Bestimmung opaleszierender Niederschläge 398.
Richardson, F. W. u. Adolf Jaffé. Bestimmung von Rohrzucker, Lactose usw. in Milch u. dgl. 1046.
Richardson, W. D. Das Vorkommen von Flomenschmalz mit hoher Jodzahl 1028.
Richardt, F. Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem Palladiumdraht 309.
Richardt, F. s. Haber 118.
Richarz, F. Theorie verdünnter Lösungen ohne Benutzung des osmotischen Druckes 51.
Richarz, F. und Rudolf Schenck. Weitere Versuche über die durch Radium hervorgerufenen Lichterscheinungen 193.
Richet, Charles. Wirkung der Strahlen des phosphoreszierenden Calciumsulfids auf die Milchsäuregärung 155.
Richmond, H. Droop. Die Zusammensetzung der Milch mit besonderen Bemerkungen über die Konstitution der Fettkügelchen 1032.
Richter, M. M. Über Benzinbrände 821.
Richter, Otto. Sinacidbutyrometrie, ein neues Fettbestimmungsverfahren 1044.
Richter, W. s. Auwers 1368.
Rickl. Einfache Spritzflasche 400.
Riechen, F. s. Schwarz 2153.
Riecke, Alfred. Umlagerungen der Diphenylitaconsäure 991.
Riedel, J. D. Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus Lecithin 895.
Riegler, E. Gasometrische Bestimmungsmethode des Calciums, Baryums, Strontiums und Kaliums, eine gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Kupfers 382; eine rasch ausführbare gasometrische Methode zur Bestimmung des Zuckers im Harn 1210; ein neues Reagens zum Nachweis der verschiedenen Blutfarbstoffe oder der Zersetzungsprodukte derselben 2098.
Riemenschneider, Ed. Darstellung von süßem Malzbier 881.
Ries, A. Beiträge zur Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate 1169.
Rigaut A. s. Moissan 468.
Righi, Augusto. Über einige Erscheinungen in Luft, die durch radioaktive Körper ionisiert worden ist 203.
Riiber, C. N. Über die Konstitution des Bisdiphenylbutadiëns 1298; über die beiden isomeren Hydrocinnamylidenmalonsäuren 1596.
Rimbach, E. Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. III. Mitteilung. Uranyldoppelsalze 270.
Rimini, Enrico. Bestimmung des Hydrazins und einiger Derivate desselben 479; über das Myristicin 1481.
Rinck. Über Korrosion von Wasserleitungsröhren 696.
Ring, Ernst. Verfahren zur Darstellung eines haltbaren Melassefuttermittels aus Magermilch 1032.

Ringer, W. E. s. Cohen 523; s. Jorissen 158.
Rintelen, P. s. König 2149, 2150.
Rintoul, William s. Robertson 1101.
Rising, A. Über die Methyl- und Äthyläther des p-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen 1455.
Ritsema, J. C. Einwirkung von Hypochloriten auf Schwefelkohlenstoff 555.
Ritsert, Eduard. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aromatischer Amidocarbonsäureester mit Benzolsulfosäuren 1557; Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aromatischer Amidocarbonsäureester mit Phenolsulfosäuren 1557; Verfahren zur Herstellung wässeriger Lösungen aromatischer Amidocarbonsäureester 1557.
Ritsert, Eduard und Wilhelm Epstein. Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der 3,4-Diaminobenzoësäure 1558.
Ritter, C. Über Verhüttung von Zinkblende 733.
Ritter, Ernst s. Liechti 495.
Rivier, H. s. Billeter 1413.
Rivière, G. u. G. Bailhache. Über das Vorkommen von Hydrochinon im Birnbaum 1467.
Roaf, Herbert E. s. Moore 2100.
Roberto, U. Eine rasche und genaue Methode zur Analyse der Seife 1075.
Roberto, U. und F. Roncali. Anwendung von Hydrazinsulfat bei der Bestimmung von oxydierenden Substanzen 383; neue Methode zur Analyse von technischem Chlorkalk 646.
Roberts, William s. Sudborough 1521.
Robertson. Vergleichende Kryoskopie. II. Die Lösungen aromatischer Säuren in Phenol 60.
Robertson, Joseph G. s. Gray 122.
Robertson, Robert und William Rintoul. Verfahren zum Wiedergewinnen von Aceton aus einem Gemisch mit Luft 1101.
Robertson, William s. Lowry 1733.
Robin, Lucien. Ein neuer Indicator für die Alkalimetrie 371; ein neuer Indicator. Seine Verwendung zum Nachweis der Borsäure im allgemeinen und besonders in Nahrungsmitteln 657; Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein 876.
Robyn, A. s. Fosse 1569.
Rocherolles, J. s. Charabot 38.
Rocke, F. s. Abel 577.
Röhm, Otto. Maßanalyse 355.
Röhmann, F. Über das zuckerbildende Ferment der Leber 2123.
Roerdansz. Beitrag zur Beurteilung von Flach- und Konvexbutyrometern 1043.
Röhrig, Armin. Ein Beitrag zur Untersuchung des schwarzen Tees 1229.
Roesler, H. A. s. Gottschalk 428.
Rössing, A. Beiträge zur Untersuchung der Stärkesirupe 1135; zur Bestimmung der Stärke durch Hydrolyse mittels Salzsäure 1155.
Rössler, F. Über Cyan unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen Cyanidverfahren 556.
Rözsenyi, Ivan. Über Kalkeier 2087.
Rogers, Allen und Edgar F. Smith. Derivate komplexer anorganischer Säuren 352.
Rohde, G. s. Schultz 1385, 1427.
Rohland, Paul. Härtungsvorgänge 91; Hydratations- und Erhärtungsvorgänge 91; über die Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfats in kolloidalen Medien 109; über verkoppelte Reaktionen 308; über das Faulen der Tone 576; über die Hydratation des Gipses 647; über das Treiben des Gipsmörtels 647; über einen Erhärtungsvorgang des Baryumsulfats. (Vorläufige Mitteilung) 653; über die Konstitution des Ultramarins 671.
Rojahn, W. s. Soden 1769.
Rolfe, Geo W. und Chas Field. Einige Notizen über Ablesungen am Laurentschen Polarimeter 1144.
Rona, P. s. Abderhalden 2091, 2160.
Roncali, F. Zusammensetzung des Alkohols aus Weintrestern 880.
Roncali, F. s. Roberto 383, 646.
Ronceray. Über einige Bestandteile der Orseilleflechten 1822.
Rondel Le Sueur, Henry. Einwirkung der Hitze auf α-Oxycarbonsäuren. I. α-Oxystearinsäure 942; Δ^{α}-Ölsäure 925.
Roos, E. s. Hinsberg 2117.
Roozeboom, H. W. Bakhuis. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre 4; Anwendung der Phasenlehre auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff 680.
Roques s. Villiers 1544.
Rose, J. A. s. Partheil 656.
Rose, Kirke. Eigenschaften der Silber-Cadmiumlegierungen 89.
Rosenheim, Arthur u. Hans Aron. Über einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns 596.

Rosenheim, Arthur u. Isser **Davidsohn**. Über die Bildung von Komplexsalzen bei Thiosäuren. Die thioglycolsauren Salze 353.
Rosenheim, Arthur und Walther **Levy**. Über die Verbindungen ungesättigter Ketone mit Metallchloriden 1645.
Rosenheim, Arthur u. Paul **Müller**. Ferriacetoverbindungen 698.
Rosenheim, A. u. L. **Singer**. Darstellung von Alkylsulfinsäuren 895.
Rosenlew, E. Darstellung der racemisch-inaktiven, sowie der konfigurations-inaktiven 2, 5 - Dioxyadipinsäure 1007.
Rosenstiehl, A. Über die Gegenwart von Lecithin im Weine. Bemerkungen zu den Abhandlungen der Herren **Ortlieb** und **Weirich** 875.
Rosenthal, Joseph. Regelungsvorrichtung für Quecksilberluftpumpen nach **Sprengel**scher Art 385.
Rosenthaler, L. Eine titrimetrische Zuckerbestimmung 1135; Eisenverbindungen der Salicylsäure 1567.
Rosenthaler, L. und F. **Türk**. Arsenhaltige Schwefelsäure als Alkaloidreagens 1838.
Rosin, Heinrich. Bemerkung zur Mitteilung von Rudolf und Oskar **Adler** „Über eine Reaktion im Harn bei der Behandlung mit Resorcin" 1209.
Ross, Raymond. Zur Analyse von Marmeladen 1148.
Rossi, C. Bestimmung der freien Schwefelsäure in Handelsessigsäure 911.
Rossi, Ugo. Ein intermittierender Gaserzeuger für den Laboratoriumsgebrauch 388.
Rostosky, L. s. **Jannasch** 794.
Roth, C. Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Alkalinitrat und Ammoniumsulfat 493; Verfahren zur Herstellung wasserabstoßender und isolierender Schutzmittel 1314.
Roth, Leonhard s. **Gentzen** 878.
Roth, Paul s. **Behrend** 1131.
Roth, W. A. Salzsäurelösung als Urmaß für die Titrimetrie 374.
Rothé, E. Die Polarisation von Elektroden 241; die Polarisation der Elektroden von Platin, Gold und Palladium 241; Polarisation der Hg-Elektroden 241.
Rothera, C. H. Zur Kenntnis der Stickstoffbindung im Eiweiß 2078.
Rotschy, A. s. **Pictet** 1987, 1988.
Rougeot, R. s. **Constam** 541.
Roure-Bertrand fils. Über ätherische Öle 1755.
Roux, E. Neue von den Zuckern abstammende Basen 1180; über das Mannamin, eine neue von der Mannose abstammende Base 1181; Zustand der Stärke im altbackenen Brot 2150.
Rowland, J. S. und Llewellyn J. **Davies**. Methode zur Bestimmung von Phosphor in Eisenerzen 690.
Roy, Louis s. **Harries** 1743.
Royère, G. de la s. **Arendt** 1163.
Rudeck, E. Kolorimetrische Harnzuckerbestimmung u. Eiweißmessung 1210.
Rudin, Ernst s. **Fichter** 922, 1003.
Rudno-Rudzinski, Albin von. Die Bedeutung der Pentosane als Bestandteile der Futtermittel, insbesondere des Roggenstrohes 1157.
Rudokow, Th. u. A. **Alexandrow**. Zusammensetzung des Fuselöles, welches aus Eicheln bei der alkoholischen Gärung erhalten wird 860.
Rudorf, G. Innere Reibung von Lösungen 74; über Spektralregelmäßigkeiten und das Atomgewicht des Radiums 185.
Rüber, C. N. u. J. **Schetelig**. Verbrennungswärme einiger durch Lichtwirkung gebildeter polymerer und isomerer Verbindungen 126.
Rüdorff, Fr. Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten 5.
Ruer, Rudolf. Das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats 589.
Rütgers, Guido. Verfahren zum Konservieren von Holz 1164.
Rütgers Werke. Verfahren zur Behandlung von rohen Teer- und Mineralölen behufs Gewinnung eines geruchsschwachen, viskosen Öles und eines schwefelfreien leichten Öles 829; Verfahren zum Geruchlosmachen von Teer- und Mineralölen 829.
Ruff, Otto. Zur Kenntnis der Chloride des Schwefels. (Das Schwefeltetrachlorid und seine Verbindungen) 453.
Ruff, Otto und Emil **Geisel**. Zur Konstitution des Schwefelstickstoffs 497; über das sogenannte Magnesiumsuperoxyd 638.
Ruff, Otto u. Wilhelm **Plato**. Über die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen 435; Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium aus Calciumchlorid 640.
Ruhemann, Siegfried. Olefin-Ketonverbindungen 1673.

Rubemann, Siegfried u. Edwin Roy **Watson**. Einwirkung von organischen Basen auf olefinische Ketonverbindungen 1671; Beiträge zur Kenntnis der β-Diketone 1675.
Ruhstrat, Gebr. Über eine Konstruktion von Doppelwiderständen 208.
Rullmann, W. Über Reaktionen des oxydierenden Enzyms der Kuh- und Frauenmilch 2131.
Rumpf, Th. s. **Dennstedt** 2159.
Runge. Über das Gesetzmäßige in den Spektren der Elemente 127.
Runge, C. und J. **Precht**. Über das Funkenspektrum des Radiums 185; über die magnetische Zerlegung der Radiumlinien 185.
Rupe, Hans. Ein Vorlesungsversuch 404.
Rupp, E. Eine Gassammelwanne für Vorlesungszwecke 389; ein neuer Spektralflammenbrenner für Vorlesungszwecke 390; über volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen 796.
Rupp, E. und A. **Bergdolt**, Über eine titrimetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle 641.
Ruppin, Ernst. Bestimmung des Permanganatverbrauches eines viele Chloride enthaltenden Wassers 432; zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase 418.
Russ, Franz. Über Tonerdehydrat. Die Zersetzung der Natriumaluminatlösungen 666.
Russ, R. s. **Haber** 243.
Russe, F. W. s. **Hill** 1876.
Russell, Edward u. V. H. **Kirkham**. Notiz über einige physikalische Konstanten von Margarine 1056.
Russell, William J. Über die Einwirkung von Holz auf die photographische Platte im Dunkeln 168.
Russo, Carmelo. Über die jodometrische Bestimmung von kleinen Mengen von Arsenigsäureanhydrid 521.
Rutherford, E. Die aufeinander folgenden Verwandlungen radioaktiver Körper 183; die langsame Umwandlung des Radiums 183.
Rutten, Jan. Beschreibung eines Apparates zur Regulierung des Druckes bei der Destillation unter vermindertem Druck 392.
Ryšarý, Jos. und J. **Novák**. Laboratoriumsdestillierapparat zur Erzeugung von hochprozentigem Spiritus aus vergorener Maische 878.

Saager, A. s. **Schmidt** 1425.
Saal, O. s. **Tschirch** 1789, 1794, 1795.
Sabatier, Paul und Alph. **Mailhe**. Direkte Reduktion aromatischer Halogenderivate durch fein verteiltes Nickel und Wasserstoff 314; Einwirkung von reduziertem Nickel in Gegenwart von Wasserstoff auf die Halogenderivate der Fettreihe 315; Synthese einer Reihe von tertiären Alkoholen, abstammend vom Cyklohexanol 1428; Synthese verschiedener Alkohole der Reihe des Cyklohexans 1429.
Sabatier, Paul u. J. B. **Senderens**. Direkte Hydrierung des Anilins: Synthese des Cyklohexylamins und von zwei anderen neuen Aminen 1353; direkte Hydrierung der Homologen des Anilins 1354.
Sachs, A. Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach kristallographischen Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle 629; die Kristallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System 745.
Sachs, Franz. Verfahren zur Darstellung der p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde 1619.
Sachs, Franz s. **Warunis** 1379.
Sachs, Franz und S. **Hilpert**. Chemische Lichtwirkungen 1262.
Sachs, Franz und Hermann **Loevy**. Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle und Isonitrile 1400.
Sachs, Franz und Al. **Ludwig**. Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Phtalimide 1591.
Sachs, Franz und Ludwig **Sachs**. Verhalten tertiärer Amine gegen magnesiumorganische Verbindungen 1993.
Sachs, Franz u. Emil **Sichel**. Über p-substituierte o-Nitrobenzaldehyde 1618.
Sachs, Franz und Paul **Steinert**. Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds 1622.
Sachs, F., F. von **Wolff** u. A. **Ludwig**. Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylierte Saccharine 1544.
Sachs, H. s. **van 't Hoff** 280.
Sachs, Hans und Richard **Thonet**. Oxyfuchsone 1497.
Sachse, E. und Co. Verfahren zur Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteils des Blutegels 2133.
Sachsel, Eugen s. **Hinrichsen** 283.

Sack, J. u. B. Tollens. Über einige dem Cholesterin nahestehende Stoffe aus Bresk von Borneo 1512; über Lupeol aus der Rinde von Roucheria Griffithiana Planch 1513; Vorkommen von Tyrosin in den Beeren des Flieders (Sambucus Nigra L.) 1570.
Sackur, Otto. Die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität 246; zur Kenntnis der Bleizinnlegierungen. I. Das chemische Gleichgewicht zwischen Blei und Zinn bei Gegenwart ihrer Salzlösungen. II. Die Konstitution der Blei-Zinnlegierungen 752; III. die Angreifbarkeit der Blei-Zinnlegierungen durch verdünnte Säuren 753.
Sadikoff, Wl. S. Über tierische Leimstoffe. III. Mitteilung 2105.
Sadtler, Samuel S. Eine basische Reaktion aromatischer und fetter Aldehyde 1086; Methode zur Bestimmung gewisser Aldehyde und Ketone in ätherischen Ölen 1086; über Kitte 403.
Saint-Martin, L. de. Über quantitative spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in der Luft 551.
Sakurai, Joji und K. Ikeda. Internationale Atomgewichte 20.
Salaskin, S. und Z. Pupkin. Zur Blutalkalescenzbestimmung 2102.
Salessky, W. Über Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie 369.
Salkowski, E. Zur Kenntnis des Harnes und des Stoffwechsels der Herbivoren. Vorkommen von Alantoin. Indikanbestimmung 1212.
Salm, Eduard. Die Bestimmung des H-Gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indicatoren 370.
Salomon, Harry s. Fittig 1000.
Salomon, Georg u. Carl Neuberg. Vorkommen von Heteroxanthin im normalen Hundeharn. Ein Beitrag zur Lehre von der Methylierung im Tierkörper 1213.
Salomonsen, C. J. und G. Dreyer. Über Färbungen, die durch Becquerelstrahlen hervorgerufen werden (Anwendung in der Kristallographie; kolorimetrische Bestimmung der Radioaktivität) 183.
Salvadori, Roberto. Zum Studium der Bleisalze. Über das Bleicarbonat 756.
Salway, Arthur Henry s. Kipping 1358.
Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Verfahren zur Darstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliummagnesiumcarbonat 630.
Sand, Henry J. S. Die Messung des Potentials von Elektroden in stationären Flüssigkeiten, Bestimmung der Konzentrationsänderung an der Kathode während der Elektrolyse 240; zur Elektrolyse mit stark bewegten Elektroden 250.
Sand, Henry Julius Salomon und John Edward Hackford. Die elektrolytische Bestimmung von kleinen Arsenmengen 516.
Sand, J. Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure. III. Bildung und Zersetzung der Chlorsäure 310; die Stärke der unterchlorigen Säure. II. 440.
Sand, J. s. Nernst 439.
Sander, W. Einwirkung des Dicyans auf Cyanessigester und Benzoylaceton 1192.
Sandoz, Chemische Fabrik vorm. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Benzaldehyds aus Toluolsulfosäuren 1620; Darstellung sekundärer Diazofarbstoffe aus 6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol 2053.
Sandurin s. Scharwin 1693.
Sani, G. Ampelosterin und seine Derivate 1513.
Sanna, Andrea. Neuer Extraktor 394; Reaktion von Bromdinitrobenzol auf Glycocoll 1394.
Santi, Luigi. Dissoziation des Chlorammoniums 473.
Saporta, A. de s. Girard 382.
Saposchnikow, A. Schmelzgemische der Nitrophenole mit Naphtalin 85; Eigenschaften der Gemische von Salpeter- und Schwefelsäure. II. Dampfdichte und Zusammensetzung des Dampfes der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,48 in Gemischen mit konzentrierter Schwefelsäure 461; III. die spezifischen Gewichte und die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salpetersäure D. 1,48 und konzentrierter Schwefelsäure 461.
Saposchnikow, A. und M. Borissow. Zersetzung der Nitrocellulose unterhalb ihrer Entflammungstemperatur 1167.
Sarasin, Ed., Th. Tommasina und F. J. Micheli. Über die Entstehung der temporären Radioaktivität 196.
Sartorius. Über Radium 181; über Schwefelwasserstoffdarstellung 452.
Satie, G. s. Jeancard 1765, 1766, 1770.
Satta, Carlo Carta s. Lepetit 1824.
Saubermann, Siegm. Die Radioaktivität des Franzensbader Moores 200.
Sauer, L. Bezugselektroden 235.

Saugon, L. s. Urbain 1021.
Saurel, Paul. Stabilität des Gleichgewichtes bivarianter Systeme 275; Stabilität des Gleichgewichtes multivarianter Systeme 276; über indifferente Punkte 276.
Sautermeister, Constantin s. Bülow 1885, 1969, 1970.
Sautter, R. s. Klages 1284.
Sauvage, R. Einwirkung der Phosphorchloride auf die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen Reihe 2068.
Sawamura, S. Über die Mikroben des Nukamiso 2126.
Sawyer, Harris E. Verschiedenheiten in der Eichung von Ventzke-Saccharimetern 1144; Kaliumoxalat als ein Bleifällungsmittel in der Zuckeranalyse 1146.
Scala, Alberto. Die wahrscheinliche chemische Konstitution der Labdiastase 2133; die Wicken in Getreidemehl und in der menschlichen Nahrung 2149.
Scarlat, Georg. Darstellung des Diäthylxanthins 1230.
Scarpa, O. Viskosität der Lösungen von Wasser und Phenol 76.
Schaak, Milton F. Methoden zur schnellen Bestimmung von Borsäure 656.
Schäfer, Emil. Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen 729.
Schätzlein, Christian s. Stollé 1943.
Schairer, Bildung von Arsenaten aus arseniger Säure und Metallsuperoxyden 522.
Schaller, Ed. Notiz über rauchende Salpetersäure 491.
Schapire, Bernhard. Zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium — und Kaliumchlorid in Wasser — Äthylalkoholgemischen 221.
Schaposchnikoff, W. u. W. Kadygrob. Das saure Indigoätzbad ohne Oxalsäure 1902.
Schaposchnikoff, W. u. W. Minajeff. Über das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle und dessen Ursache. II. Mitt. 1811.
Scharbe, S. Über die Bestimmung der Kurve fest-heterogen binärer Gemische durch kalorimetrische Messungen 276; einige Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Hollmann: „Über die Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische" 277.
Schardinger, Franz. Einige Bemerkungen zu den mir im Laufe des Jahres 1903 bekannt gewordenen Veröffentlichungen, die sich mit meiner Arbeit über das Verhalten der Kuhmilch zu Methylenblau bzw. Formalin-Methylenblau befassen 1033.
Scharwin, W., Naumof und Sandurin. Über Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen 1693.
Schaub, J. O. s. Pettit 574.
Schaum, Karl. Versuch einer Systematik der Wirkungen chemischer Agenzien auf photographische Schichten 165; zur Definition der Radioaktivität 181.
Schaum, Karl und Wilhelm Braun. Chemische Wirkungen auf photographische Schichten 166.
Scheda, Kurt s. Buchner 1586.
Scheel, Karl. Fortschritte der Physik im Jahre 1903, dargestellt von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1.
Scheen, Oscar. Umwandlung der Methylparaconsäure in die Methylitaconsäure und Versuche zur Gewinnung von Methylaticonsäuren 986.
Scheen, Oscar s. Fittig 994.
Scheermesser, W. Über Pepsin-Glutinpepton 2084.
Scheiber, Johannes. Über das N-α-Naphtylhydroxylamin 1388.
Schelle, Paul s. Kunz-Krause 1818.
Schenck, Martin. Zur Kenntnis einiger physiologisch wichtiger Substanzen 1199.
Schenck, Martin s. Kutscher 2106.
Schenck, Rudolf. Theorie der radioaktiven Erscheinungen 181; über die Theorie des Hochofenprozesses 675.
Schenck, Rudolf s. Richarz 193
Schenck, Rudolf u. E. Buck. Über das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffes 501.
Schenck, Rudolf und E. Ellenberger. Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen 45; eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen 807.
Schenck, Rudolf u. J. Litzendorff. Über die Spaltung des Dijodacetylens 328; Spaltung des Dijodacetylens 846.
Schenck, Rudolf u. F. Mihr. Über das Leuchten der Sidotschen Blende unter dem Einflusse des Ozons 193.
Schering, Chemische Fabrik auf Aktien vorm. Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure 1527; Verfahren zur Darstellung von Methylen-m-nitrohippursäure 1527; Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der Rufigallussäurealkyläther 1707; Darstellung von chlorfreiem, festem Campher 1748.

Scheuble, R. und E. Loebl. Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden 850.
Scheuer, Otto. Ein neuer Gaswasch- und Absorptionsapparat 389.
Schick, G. s. Friedländer 1703.
Schidrowitz, Philip. Bestimmung des Morphins in Opium 1854; einige Versuche über die proteolytischen Enzyme des Malzes 2140.
Schierenberg, F. s. Henrich 1465, 1466.
Schiff, Hugo. Bildung des Protokatechusäureanilids 1587.
Schilling, E. Die Fortschritte der Gasindustrie 546.
Schilling, Johannes. Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche 599.
Schimmel, Hermann. Vorrichtung zum Anschluß von Wasserluftpumpen an die Wasserleitung 386.
Schimmel u. Co. Ätherische Öle 1755, 1757; Verfahren zur Darstellung von künstlichem Cassienblütenöl 1763.
Schindelmeiser, J. Das Gynocardiaöl. (Vorläufige Mitteilung.) 1067; das ätherische Öl der sibirischen Fichte 1764; persisches Opium 1852.
Schindler, J. und K. Waschata. Neuere Erfahrungen aus der Praxis der Ölsamen- und Ölkuchenuntersuchung 1061.
Schittenhelm, Alfred. Über die Fermente des Nucleïnstoffwechsels 2135; über die Harnsäurebildung in Gewebsauszügen 2135.
Schittenhelm, A. s. Abderhalden 2107.
Schittenhelm, A. u. F. Schröter. Spaltung der Hefenucleïnsäure durch Bakterien 2094.
Schlaepfer, C. s. Ullmann 1310.
Schlagdenhauffen, Fr. s. Heckel 1823.
Schlagdenhauffen und Reeb. Über die organischen Metallverbindungen in den Pflanzen 2144.
Schleifenbaum, O. s. Kostanecki 1965.
Schlesinger, N. A. s. Tschugaeff 1882.
Schlösser, P. s. Wüst 683.
Schloesser, W. Bemerkungen über die Einrichtung und Prüfung maßanalytischer Meßgeräte 377; über maßanalytische Meßgeräte 377.
Schlötter, Max. Bestimmung von Kohlendioxyd neben Chlor, besonders im elektrolytischen Chlor 441; über die Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat 443.
Schlotterbeck, Fritz s. Fischer 1188.
Schlotterbeck, J. O. u. H. C. Watkins. Beitrag zur Chemie des Chelidonins 1842.
Schlüter s. Fendler 1072.
Schlundt, H. Die Dielektrizitätskonstanten einiger anorganischen Lösungsmittel 223.
Schmaedel, Josef von. Verfahren zur Herstellung von Druckpapieren 1163.
Schmatolla, Otto. Spaltung der Seifen 1076; Bestimmung des freien Alkalis in Seifen. Die Spaltung der Seifen 1077; zur Lysolanalyse 1443; zur Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen 1443.
Schmider, Ph. Ein neuer Veraschungsapparat 391.
Schmidlin, J. Einwirkung niederer Temperaturen auf Farbstoffe 137; Verbrennungswärmen des Triphenylmethyls und einiger Triphenylmethanderivate 1301; Nomenclatur der Rosaniline 1499; Tetraoxycyklohexanrosaniline. Neue Kategorie von farblosen Derivaten 1499, 1500; Carbinolsalze und Cyklohexanrosaniline. Entfärbungserscheinungen 1500; Konstitution der Rosanilinsalze und ihr Bildungsmechanismus 1501; Thermochemischer Vergleich zwischen Rosanilinen u. Leukanilinen 1501; Chlorwasserstoffadditionsverbindungen von Rosanilinsalzen, ihre Dissoziation, Thermochemie und Konstitution 1502; mehrsäurige Salze der Rosaniline 1502; Ammoniakalische Additionsverbindungen von Rosanilin 1503; die Theorie der Farbstoffe 1796.
Schmidt, Ernst. Über Cholin, Neurin und verwandte Verbindungen. II. Mitteilung 1177; Anetholnitrosochlorid 1449; zur Kenntnis der Rhamnoside 1832; über die Lupinenalkaloide 1850; über das Citropten, Citronenölstearopten, Citronencampher, Citrapten, Limettin 1955.
Schmidt, Georg s. Fischer 1498.
Schmidt, G. C. Die Kathodenstrahlen 149; über die Emanation des Phosphors 152; über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd 152.
Schmidt, G. N. St. Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium 407.
Schmidt, H. Ergebnisse der Weinstatistik für 1902. Die Entwickelung der amtlichen Weinstatistik 870; Vor-

kommen der schwefligen Säure in Dörrobst und einigen anderen Lebensmitteln 1094.
Schmidt, Julius. Die Bromderivate des Phenanthrenchinons 1709.
Schmidt, Julius und Erhard Junghans. Über das Phenanthrenchinondibromid 1709; über das 2-Bromphenanthrenchinon und seine Abkömmlinge 1711; über das 2, 7-Dibromphenanthrenchinon und seine Abkömmlinge 1711.
Schmidt, Julius u. Gustav Ladner. Über das 9, 10-Dichlor-, das 9, 10-Dibromphenanthren und eine neue Bildungsweise des o-Dichlorbenzols. (Studien in der Phenanthrenreihe. XVI. Mitteilung.) 1321; über Brom- und Bromnitroderivate des Phenanthrens (Studien in der Phenanthrenreihe, XV. Mitteilung) 1330; über das 3-Bromphenanthrenchinon und seine Abkömmlinge 1711.
Schmidt, Julius und Fritz Leipprand. Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosobromid 847; über Tetramethyläthylennitrosobromid 848.
Schmidt, Julius und A. Saager. Über ein Oxydationsprodukt des p-Toluylendiamins 1425.
Schmidt, Oskar. Metalloide. (Anorganische Chemie, I. Teil.) Metalle. (Anorganische Chemie, II. Teil) 341.
Schmidt, Philipp s. Windisch 2153.
Schmidt, Robert E. Über Anthrachinon-α-sulfosäuren 1695.
Schmidt, Rudolf. Diffusion von Argon und Helium 27.
Schmidt-Nielsen, Sigval. Die Enzyme, namentlich das Chymosin, Chymosinogen und Antichymosin in ihrem Verhalten zu konzentriertem, elektrischem Licht 2133; Wirkung der Radiumstrahlen auf Chymosin 2133.
Schmitt, Charles. Kondensationsprodukte der Cyanessigester mit Acylcyanessigestern 1193; neue Derivate der Cyanessigsäureester 1193.
Schmitt, Jos. s. Löb 1341.
Schmitt, Léon. Die alkoholischen Tinkturen stark giftig wirkender Drogen 1840.
Schnabel, E. Über Reduktionsvermögen der Hilfsbeizen 1809.
Schneible, Joseph. Verfahren zur Behandlung von Bier und anderen aus Malz mittels Gärung hergestellten Getränken nach der Vollendung der ersten Gärung 881.
Schneider, Ernst. Verfahren zur Darstellung eines sowohl zu Glühlicht wie zu offenen Flammen verwendbaren Gasgemisches 549.
Schneider, M. Elektrischer Sammler 240.
Schneider, Max. Nomenklaturstudie 801.
Schneider, W. s. Mohr 1984.
Schniederjost, J. Beiträge zur Kenntnis der Spektra von Wasserstoff, Helium, Luft, Stickstoff und Sauerstoff im Ultraviolett 132; das Spektrum der Stickstoffflamme 132.
Schnurmann, K. s. Pfeiffer 1247.
Schober, W. Propantrisulfonsäure. Vorläufige Mitteilung 897.
Schoch, Eugene P. Untersuchung reversibler Oxydations- und Reduktionsreaktionen in Lösungen 301.
Schoellkopf, Hartford u. Hanna Company. Darstellung von Polyazofarbstoffen aus 1, 8-Amidonaphtol-3, 6-disulfosäure 2054.
Schönewald, H. s. Barelt 476, 815.
Schönfeld, F. Eiweißtrübung im Bier durch Metalle 882.
Schoenrock, O. Einfluß der Beleuchtung auf die Angaben von Saccharimetern mit Keilkompensation 1143.
Scholefield, Fred s. Green 1341.
Scholl, Roland. Zur Kenntnis der Nitrimine und Nitriminsäuren 1103; über die Nitramine der Anthrachinonreihe 1696.
Scholl, R. s. Kačer 1701.
Scholl, R. u. H. Berblinger. Bromierung des 1, 5-Diamidoanthrachinons 1698.
Scholl, R. und F. Kačer. Über das 2, 3-Diaminoanthrachinon und einige Azine der Anthrachinonreihe 1699.
Scholl, R. und A. Krieger. Konstitution des Dibrom-1, 5-diamidoanthrachinons 1699; Verhalten der Nitramingruppe bei der Einwirkung aromatischer Basen auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon 1700.
Scholl, Roland, A. O. Weil und K. Holdermann. Zur Kenntnis des Pinakolinoxims 1103.
Scholtz, M. Über gemischte Indicatoren 370; zur Einstellung der Normallösungen 371; isomere Coniniumjodide 1991.
Scholtz, M. und K. Bode. Über die quaternären Ammoniumverbindungen der Alkaloide 1838.
Scholtz, M. u. L. Huber. Das Verhalten des p-Aminoacetophenons gegen Aldehyde 1649.

Scholtz, M. und F. Kipke. Über Kondensationen des Piperonylacroleïns und des Piperonals 1636.
Scholtz, M. und P. Pawlicki. Die Halogenalkyladditionsprodukte des Sparteïns 1865.
Schoorl, N. Tonanalyse 576.
Schorlemmer, Karl. Beitrag zur Gerbstoffbestimmung 1826.
Schreiber, G. Verfahren zur Darstellung von Barytsalzen 652.
Schreinemakers, F. A. H. Dampfdrucke im System Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol 36, 37; Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe 277; Wirkung von Schwefelsäure auf Bleichlorid 300.
Schreiner, A. s. Wenzel 1678.
Schreiner, Oswald. Die Bestimmung von Phosphaten in wässerigen Extrakten von Böden und Pflanzen 511.
Schreiner, Oswald und Bailey E. Brown. Die kolorimetrische Bestimmung der Phosphate. Zweite Methode 507.
Schreiner, Oswald und William S. Ferris. Die kolorimetrische Bestimmung des Magnesiums 638.
Schröder, Hans. Ergebnisse der Kryoskopie für die Medizin 61.
Schröder, H. s. Brühl 297, 1739, 1740.
Schroeder, Johannes. Chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin 1974.
Schroeder, Johannes s. Naumann 345.
Schröter, Fritz s. Knoevenagel 1631; s. Schittenhelm 2094.
Schröter, G. β-Methylzimtsäure 1563.
Schroeter, G. s. Binz 1804.
Schtarbanow, P. s. Raikow 874.
Schuch, Julius. Vergleichende Glycerinbestimmungen nach dem Kalkverfahren und der Jodidmethode 868.
Schuchard, E. Über Verhüttung von Zinkblende 733.
Schüller, A. Zur Kenntnis der Natriumamalgame 774.
Schürr, J. Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Auflösung von Salzen in ihren wässerigen Lösungen 315.
Schütz, Julius. Hemmung der Pepsinwirkung durch Salze 2136.
Schütz, O. E. Abhängigkeit des osmotischen Druckes und der Dampfspannung von dem Drucke 48.
Schukowsky, G. v. s. Bredig 77.
Schulten, A. de s. Granger 766.
Schultz, G. Ist als einheitliche Ortsbezeichnung der Naphtalinderivate die mit Zahlen zu wählen? 1253.
Schultz, G., G. Rohde u. E. Bosch. Zur Kenntnis des Äthylbenzylanilins 1385.
Schultz, G., G. Rohde u. F. Vicari. Konstitution des o-Toluidins 1427.
Schultz, G. und R. Stäble. Über Chinonsulfosäure 1687.
Schultz, H. Wärmeregler 116.
Schulz, Paul s. Naumann 345.
Schulze, E. Bestimmung des Lecithins in den Pflanzen 894; über Methoden, die zur Darstellung organischer Basen aus Pflanzensäften und Pflanzenextrakten verwendbar sind 1202; über das Vorkommen von Hexonbasen in den Knollen der Kartoffel (Solanum tuberosum) und der Dahlie (Dahlia variabilis) 1202; einige Notizen über das Lupeol 1513; Bleiglätte und Vulkanisation 1781.
Schulze, E. und N. Castoro. Zur Kenntnis der in den ungekeimten Pflanzensamen enthaltenen Stickstoffverbindungen 1202; findet man in Pflanzensamen und in Keimpflanzen anorganische Phosphate? 2145; zur Kenntnis der Zusammensetzung und des Stoffwechsels der Keimpflanzen 2145.
Schulze, E. und E. Winterstein. Verhalten des Cholesterins gegen Licht 1509; Vorkommen von Ricinin in jungen Ricinuspflanzen 1864.
Schulze, F. A. Die Elastizitätskonstanten und die Bruchfestigkeit des amorphen Quarzes 567.
Schulze, Heinrich. Zur Kenntnis des Aconitins 1840.
Schumacher, H. A. G. Verfahren zur Erzeugung eines Rosa auf Indigo 1902.
Schumm, O. Nachtrag zu meiner Abhandlung „Über ein proteolytisches Ferment im Blute bei myelogener Leukämie“ 2139.
Schuyten, M. C. Zum Studium der Ionenlehre 67; Umsetzung von Schwefel in Eisen 450; über Thiosalipyrin und Thioresopyrin 1917.
Schwärtzlin, August s. Fittig 992.
Schwalbe, Arthur s. Bucherer 453.
Schwalbe, Carl. Zur Kenntnis der Liebermannschen Thiophenreaktion 1878.
Schwarz, F. u. F. Riechen. Zuckergehalt in Erbsenkonserven 2153.
Schwarz, Johann Mathias. Verfahren zur Darstellung von Braunkohlenbriketts, besonders aus dem Staub

von böhmischer Braunkohle unter Verwendung organischer Abfallstoffe als Bindemittel 542.
Schweidler, Egon R. v. s. Meyer 194.
Schweissinger, J. s. Kiliani 1830.
Schweitzer, P. Untersuchung über die als Faser und Kohlenhydrate bezeichneten Stoffe in den Futtermitteln nebst einer versuchsweisen Bestimmung ihrer Komponenten 2147.
Schwenke, H. s. Haber 572.
Schwerin, Graf Botho. Verfahren zur Extraktion von Zucker mittels Elektrizität 1142.
Sciacca, N. s. Francesconi 489.
Scott, Alexander. Verbindungsvolumina von Kohlenoxyd und Sauerstoff 26; die Dampfdichte von Hydrazinhydrat 478; Zersetzung durch Hitze 977.
Scurti, F. s. Ampola 1073.
Sebelien, John. Über photochemische Messungsmethoden für klimatologische Zwecke 164.
Sebor, Joh. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran 72.
Seddig, M. Über Leuchterscheinungen und spontanes Scintillieren der Sidotblende 193.
Seemann, J. Oxydation des Leimes und des Eieralbumins mit Calciumpermanganat 2106.
Seemann, L. s. Vanino 1089.
Segale, M. Untersuchungen über das Vorhandensein von Arsen in den normalen Geweben vermittelst der biologischen Methode 2159.
Seger, H. und E. Cramer. Granulierte Hochofenschlacke 579; Analyse eines alten Kalkmörtels 585; Beständigkeit von Kalksandsteinen gegen kohlensäurehaltige Wasser 585.
Segin, Adalbert. Über den Nachweis von Kokosfett in Butter 1055; zur Einwirkung von Bakterien auf Zuckerarten 1122.
Seidell, A. s. Cameron 648.
Seidell, Atherton u. Joseph G. Smith. Die Löslichkeit von Calciumsulfat in Lösungen von Nitraten 647.
Seifert, Christian und William J. Gies. Verbreitung des Osseomucoids 2105.
Seifert, W. und R. Reisch. Zur Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung 2121.
Seigle, A. Verfahren zur Darstellung von Kunststeinen oder dgl. 584.
Seiler, F. u. A. Verda. Über eine Phosphormolybdänreaktion 1215.
Sell, W. J. Eine lösliche kolloidale Form von Ferriphosphat und anderen Phosphaten 505.
Sella, A. s. Martinelli 197.
Sellenscheidt, Carl. Bierfiltration 882.
Sellier, Eugène. Bestimmung des Ammoniaks in pflanzlichen Produkten, insbesondere in der Rübe und den Produkten der Zuckerfabrikation und der Brennerei 1147; Einwirkung des Kalkes auf gewisse Stickstoffverbindungen des Rübensaftes 1147; zur Kenntnis des Glutamins 1205.
Selwig, Johannes. Verfahren zum schnellen Entsäuern und Stabilisieren von Schießbaumwolle, Kollodiumwolle u. dgl. 1168.
Semmler, F. W. Über Anhydro-Hydroxylamine ungesättigter Ketone. (Vorläufige Mitteilung) 1742; über Menthon, Campherphoron und Pinophoron 1727; über α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin 1743; Notiz über einige flüssige Alkaloide 1838.
Senderens, J. B. s. Sabatier 1353, 1354.
Senft, Em. Über den mikrochemischen Zuckernachweis durch essigsaures Phenylhydrazin 1130.
Sengewitz, F. Spezifisches Gewicht von Eiweiß und Eisentannat 2086.
Senier, Alfred u. Percy Corlett Austin. Halogenderivate der Acridine und Naphtacridine 2003.
Senter, G. Studien über Enzymwirkungen: Wirkung von Giften auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd durch Hämase 334.
Sentschikowsky s. Konowaloff 1344.
Sertz, H. s. Wislicenus 391.
Sestini, Fausto. Bildung von salpetriger Säure und Nitrifikation als chemischer Prozeß im Kulturboden 2146.
Sexton, C. W. Verfahren zur Verarbeitung von zinkhaltigen Mischerzen durch Destillation und Weiterverarbeitung des Rückstandes durch Aufbereitung usw. 737.
Seybold, W. s. Werner 901.
Seyewetz, A. s. Lumière 168, 170, 171, 172, 173, 179, 456.
Seyewetz, A. u. Gibello. Über neue Polymere des Formaldehyds 1088; Bestimmung des Formaldehyds und seiner Polymeren 1089; Synthese von Zuckern mittels Trioxymethylen und Natriumsulfit 1121.
Seyffert, H. Beobachtungen über Bier und Metalle 882; der Gerbstoff des Gerstenkorns 1823.

Shaswood, W. J. Über das Abtreiben von silber- und goldhaltigen Legierungen 798.
Shaw, W. Vernon s. Barger 1829.
Shenstone, W. A. s. Gifford 568.
Shepherd, E. S. Thermometrische Analyse fester Phasen 88; Aluminium-Zinnlegierungen 89; Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen 89.
Sheppard, S. E. s. Mees 173.
Sherman, H. C. u. M. J. Falk. Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen 815.
Sherman, H. C., C. B. Mc Laughlin u. Emil Osterberg. Stickstoffbestimmung in Futtermitteln und physiologischen Produkten 815.
Sherman, Penoyer L. Guttapercha und Kautschuk von den Philippinen 1776.
Sherrill, M. S. Nachtrag zu meiner Abhandlung über Quecksilberhaloide 776.
Sherrington, C. S. s. Moore 2100.
Shibata, K. Vorkommen von Amide spaltenden Enzymen bei Pilzen 2140.
Shiga, K. Über einige Hefefermente 2135.
Shinn, Owen Louis. Komplexe Thiosulfate 350.
Shukoff, Alexis A. Verfahren zur Darstellung von Stearolacton aus Ölsäure, Isoölsäure, Elaïdinsäure, Sulfostearinsäure und Oxystearinsäure 926.
„Sicco", Medizinisch-chemisches Institut Fr. G. Sauer. Herstellung eines konzentrierten Eisenalbuminats 2084.
Sichling, Hans s. Appelius 1828.
Sidgwick, K. V. s. Pechmann 971.
Sidorenko, K. W. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Diallyl 840.
Siebert, C. Hochgradige Thermometer aus Quarzglas 115.
Siebert, C. s. Vorländer 1666.
Siebert, G. Haltbarkeit von Platintiegeln 403.
Siebert, Werner s. Stock 512.
Siedler, P. Zur Prüfung von Santalol, Sandelholzöl und verwandten Ölen 1771.
Siegfeld, M. Über den Nachweis von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe 1056; über die Fettbestimmung im Käse 1059; über die Fettbestimmung im Käse nach Gerbers Methode 1060; Galalith 2088.
Siegfried, M. Ein Kjeldahlapparat 477, 815; über Derivate von Amidosäuren 1182; zur Kenntnis des Glutokyrins 2084; über Kaseïnokyrin 2085; über Protokyrine 2085.
Siemens, A. Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen 254.
Siemens, F. s. Moissan 567.
Siemens u. Halske. Verfahren zur Darstellung von homogenen Körpern schwer schmelzbarer Metalle aus Metallpulvern 343; Verfahren zum Reduzieren von Metallverbindungen oder zum Einschmelzen von Metallen, insbesondere von Nickel und Eisen im elektrischen Ofen 343; Verfahren zur Darstellung von halogensauren Salzen durch Elektrolyse von Halogensalzlösungen 440; Verfahren zur Darstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen 537; Verfahren zur Reinigung von Tantalmetall 537, Glühkörper für elektrische Glühlampen 538; Verfahren zur Darstellung von Glühkörpern für elektrisches Licht 588; Verfahren zur Darstellung von Isoliermassen für elektrische Zwecke 910; Verfahren zur Darstellung eines zur Reduktion im elektrischen Ofen geeigneten Nickeloxyduls sowie zur Reinigung von anderen Metalloxydhydraten 699; Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen und zinkhaltigen Abfallprodukten ohne Anwendung eines Diaphragmas 735.
Siemonsen, Ludwig. Über die Konstitution des β-Methylallantoins 1219.
Siemssen, H. Die Reaktionen einiger Alkaloide gegen Bromwasser 1833.
Siertsema, L. H. Magnetische Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen unter atmosphärischem Drucke. Messungen mit Stickoxydul 143.
Silber, P. s. Ciamician 162.
Silberbach, M. s. Pschorr 1463.
Silbermann, M. s. Neuberg 974.
Silberrad, Oswald. Die Konstitution von Jodstickstoff 481; die metallischen Derivate von Jodstickstoff und ihr Verhalten in bezug auf ihre Konstitution 481; Einwirkung von β-Jodpropionsäureäthylester auf Dinatriumäthantetracarbonsäureäthylester 1010.
Silberrad, Osw. u. Th. H. Easterfield. 2. Teil. Einwirkung von Bromcarboxyglutarsäureäthylester auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester 1008; Studien über Carboxyglutarsäureäthylester 1008.
Silk, Harry s. Hewitt 1436.
Silvestri, G. s. Manuelli 2024.
Silviatici, S. s. Tarugi 687.

Simaček, Eugen. Ein Beitrag zu Cohnheims Kohlenhydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas; zugleich eine Gegenkritik 2122.
Simaček, Eugen s. Stoklasa 2115.
Simmonds, Charles. Reduzierte Silikate 571.
Simmons, W. H. Brechungsindex des Nelkenöls 1769.
Simmons, William H. s. Hudson-Cox 1770.
Simon, Johann s. Fittig 992.
Simon, L. J. Über ein Produkt der freiwilligen Veränderung des Oxalessigesters 970; über die Diureïde: Homoallantosäureester 1219; über die Glyoxylureïde: Allantoin und Allantosäure 1219.
Simon, L. J. u. A. Conduché. Einwirkung von Oxalessigäther auf aromatische Aldehyde in Gegenwart von β-Naphtylamin 1614; über eine neue allgemeine Aldehydreaktion 1614; Einwirkung von Oxalessigsäureäther auf Benzaldehyd in Gegenwart von primären Aminen 1615.
Simon, M. s. Störmer 1321.
Simon, Oskar u. Hans Lorisch. Neue Methode der quantitativen Cellulosebestimmung in Nahrungsmitteln und Fäces 1162.
Simonet, A. s. Vignon 2033.
Singer, L. s. Rosenheim 895.
Singer, Sidney Kent s. Richards 773.
Sisson, George. Mitteilungen über Darstellung und Verwendung flüssiger Kohlensäure 551.
Sjögren, H. Apparat zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen 754.
Sjollema, B. Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege 442; Fettbestimmung im Käse 1061.
Skinner, S. Über die photographische Wirkung von Radiumstrahlen 182; Wirkung von Radiumstrahlen auf Mercurosalze 183.
Skossarewsky, M. Über Natriumderivate des Acetylens 838.
Skrabal, Anton. Katalyse und die Theorie der Oxydationsprozesse 308; über die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse 309; zur Kinetik der Permanganat-Oxalsäurereaktion 312; zur Reindarstellung des Eisens als Titersubstanz für maßanalytische Zwecke 376; über das Elektrolyteisen 673; Darstellung zweier Natriumferrisulfate 697.
Skraup, Zd. H. Hydrolyse des Kaseïns durch Salzsäure 2088.
Skraup, H. u. R. Zwerger. Weitere Untersuchungen über die Cinchoninisobasen 1846.
Skworzow, V. s. Kondakow 1752.
Slator, Arthur. Chemische Dynamik der Reaktionen zwischen Natriumthiosulfat und organischen Halogenverbindungen. I. Halogenalkyle 318; Zersetzung des Acetylenjodids unter dem Einfluß des Jodions 845.
Slimmer, Max u. Julius Stieglitz. Konstitution der Purpursäure und des Murexids 1225.
Sloan, W. H. s. Young 57.
Sluiter, C. H. Die Umwandlung von Isonitrosoacetophenonnatrium in Natriumbenzoat und Cyanwasserstoffsäure 1646.
Sluiter, C. H. s. Bruyn 1646.
Smirnow, F. W. Untersuchung der Reaktion der Addition von unterchloriger Säure an Allenkohlenwasserstoffe. II. 840.
Smith, Alice Emily s. Perkin 1000.
Smith, Clarence. Untersuchungen in der Tetrahydronaphtalinreihe. 2. Teil. Halogenderivate von ar-Tetrahydro-β-naphtylamin 1354; 3. Teil. Reaktion zwischen ar-Tetrahydro-β-naphtylamin und Formaldehyd 1355.
Smith, Claude Robert s. Kastle 565.
Smith, Edgar F. Die Anwendung der rotierenden Anode in der Elektroanalyse 367.
Smith, Edgar F. s. Rogers 352.
Smith, Edgar F. u. Franz F. Exner. Das Atomgewicht des Wolframs 727.
Smith, F. E. Über die Konstruktion einiger Quecksilbernormalwiderstände mit einer Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von Silber 208.
Smith, G. Mcp. Einwirkung von Natriumamalgam auf Kaliumsalzlösungen und von Kaliumamalgam auf Natriumsalzlösungen 617.
Smith, George Mc. Phail s. Willgerodt 1331.
Smith, H. Monmouth u. W. H. Mc. Clelland. Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung von p-Azoxyanisol 2039.
Smith, H. Procter. Eine modifizierte Form der Persulfatmethode zur Manganbestimmung in Eisen und Stahl 692.
Smith, Henry G. Über das Fehlen von Gummi und das Vorhandensein eines neuen Diglycosides in den Eucalyptus-Kinos 1830.
Smith, Joseph G. s. Seidell 647.

Smith, Norman. Über das von **Thomsen** beschriebene gasförmige Kohlenmonosulfid 554.
Smith, Paul Shortt s. **Jackson** 1340.
Smith, Warren Rufus u. Joseph E. **Hora**. Über die Nichtexistenz von Arsenpentachlorid 521.
Smith, Watson. Einwirkung verschiedener Lösungen auf Aluminium und Zink 664.
Smits, A. Bestimmung der Siedepunktserhöhung 58.
Snell, J. F. s. **Benedict** 448.
Snyder, Harry. Bestimmung des Gliadins im Weizenmehl mit dem Polariskop 2090.
Société anonyme l'oxyhydrique Brüssel. Elektrolytischer Apparat mit getrennten, aus zweimal rechtwinklig umgebogenen Blechen gebildeten Anoden- und Kathodenzellen 251.
Société Chimique des Usines du Rhône Anct. Gilliard, P. Monnet u. Cartier. Verfahren zur Darstellung von o-Nitrophenylmilchsäureketon, und zum Löslichmachen desselben 1651.
Soddy, Frederick s. **Ramsay** 184.
Sodeau, William H. Über einige Thermometerregulatoren 116; Bestimmung unverbrannter Bestandteile in Rauchgasen vermittelst eines modifizierten Orsatapparates 551.
Soden, H. v. Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle) 1760.
Soden, H. v. und W. **Rojahn**. Zusammensetzung des Patschouliöls 1769.
Soden, H. v. u. W. **Treff**. Über einige neue im Rosenöl vorkommende Verbindungen 1769.
Sörensen, Ch. Verfahren zum Löten von beliebigen Metallen auf Aluminium oder auch von Aluminium auf Aluminium 661.
Sohn, Emil. Verfahren zur Darstellung einer leicht löslichen Chinin und Pilocarpin enthaltenden Lösung 1845.
Solomonow, A. s. **Koblukow** 50.
Solonina, A. A. Einwirkung des Natriumacetessigesters auf die Dibromide der Kohlenwasserstoffe 961.
Soltsien, P. Die „vorübergehende Härte des Wassers" 428; Entbitterung der Lupinensamen mittels Kalkwasser 2153.
Somló, Karl J. u. Aladár von **Laszlóffy**. Einwirkung des Formaldehyds auf die diastatische Kraft des Malzes 2112.
Sommerlet, Marcel s. **Béhal** 1082.
Sommermeier, E. E. Die in der Kohle vorkommenden Formen des Schwefels, ihre Verbrennungswärme und ihr Einfluß auf die Genauigkeit der nach **Dulongs** Formel berechneten Heizwerte 545.
Sonnenstuhl, K. s. **Auwers** 1626.
Sonstadt, Edward. Die von Kristallen auf gleichartige Moleküle in gesättigten Lösungen ausgeübte Anziehungskraft 67.
Sorge, R. Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen 510.
Southerden, Frank. Ein billiger **Kippscher Apparat** 387; Trennung von Eisen und Chrom mittels geschmolzenen Kaliumnitrats 714; Umwandlung von Isopropylalkohol in Isopropyläther durch Schwefelsäure 858.
Spaeth, Eduard. Über Himbeersirup 2154.
Spallino, R. s. **Peratoner** 846.
Spallitta, Francesco. Modifikation der **Gmelinschen** Reaktion zum Nachweis des Gallenfarbstoffs 1801.
Spannagel, M. s. **Borsche** 2016.
Spelta, E. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde 452.
Spencer, Arthur s. **Walker** 806.
Spencer, James Frederick s. **Titherley** 1875.
Sperling, F. Über das Lactucon 1821.
Sperling, F. s. **Pomeranz** 1820.
Speyers, C. L. Molekulargewichte von Flüssigkeiten nebst einigen Worten über Assoziation 35.
Spiegel, L. Paranitrophenol als Indicator 371; über anormal zusammengesetzten Borax 655; Verfahren zur Darstellung einer löslichen Eisenarsenverbindung 698; weitere Mitteilungen über das Yohimbin. I. Abhandlung: Die Zusammensetzung des Yohimbins und seine Beziehungen zur Yohimboasäure 1870.
Spindler, O. v. Neue Modifikationen der Reaktion von **Denigès**. Nachweis von Weinsäure in Citronensäure 1006.
Spiro, K. Über Lösung und Quellung von Kolloiden 104, 2105.
Spiro, K. s. **Reichel** 338, 2110.
Sponholz, C. s. **Merz** 2151.
Sprankling, Charles Henry Graham s. **Bone** 983.
Spring, W. Zersetzung einiger saurer Sulfate durch Deformation 81.
Stadlin, W. s. **Erlenmeyer** 1529.

Stadlinger, Hermann s. Lehmann 883.
Stadlmayr, Franz s. Fittig 906.
Stadnikoff, G. Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen 1266.
Stadnikoff, G. s. Markownikoff 1267.
Stäble, R. s. Schultz 1687.
Stähler, Arthur. Volumetrische Bestimmung des Hydroxylamins mittels dreiwertigen Titans 482; über rote Verbindungen des Vanadintrichloridhydrates 584; zur Kenntnis des Titans. Hydrate der Trihalogenide 587; zur Kenntnis der Autoxydationsprodukte der Carvone 1112; zur Kenntnis des Eucarvons 1113.
Stähler, Arthur und Bruno Denk. Über das Zirkoniumjodid ZrJ_4 589.
Stahel, K. A. s. Kunckell 1283.
Stamm, Ch. s. Klages 1271, 1276.
Stanek, V. Über das Betaïnperjodid und die quantitative Bestimmung des Betaïns durch eine Lösung von Jod in Jodkalium 1185.
Stanek, V. s. Andrlík 1147; s. Milbauer 1974.
Stanley, H. Löslichkeit einiger Salze der niederen Fettsäuren 910.
Stark, J. Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra 131.
Stark, J. s. Tuffts 205.
Steele, B. D. s. Mc. Intosh 215.
Steele, B. D. u. F. M. G. Johnson. Die Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats 702.
Stefko, Victor s. Perl 716.
Steger, Alph. Die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o- und p-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl 325.
Steger, Alph. s. Bruyn 318, 325.
Steimmig, Franz s. Möhlau 1806.
Stein, G. s. Windaus 1511.
Stein, Hans. Zur Kenntnis der Weizenmehle 2149.
Stein, Richard s. Dieckmann 957, 1118, 1462.
Steinberger, Gustav. Verfahren zum Bleichen von Fasern, Gespinsten und Geweben in geschlossenen Kesseln 1814.
Steindorff, A. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf trisubstituierte Harnstoffe 1411.
Steindorff, A. s. Braun 1892, 2001.
Steiner, Otto. Studien über das sogenannte Glockenverfahren zur Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride 255; Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn G. Adolph 617.
Steinert, Paul s. Sachs 1622.
Steinkopf, Wilhelm. Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils 914.
Steinle u. Hartung. Zeigerthermometer mit Kapillarfeder 116.
Steinlen, Rudolf L. Drahtnetzaufsatz 390; Bunsenventil aus Glas 397; Reduzierflasche mit automatischem Schluß 397; Spritzflasche mit automatischen Luft- und Sicherheitsventilen 401; Trichter für Filtration unter Luftabschluß 402.
Steinmann, A. Indirekte Bestimmung des Fettes in der Milch 1042.
Stepf, Karl s. Biltz 1629.
Stephan, Alfred. Verfahren zur Darstellung einer Santalolformaldehydverbindung 1093.
Stephan, O. s. Jannasch 797.
Sterba, Jean. Beitrag zum Studium einiger Cerverbindungen 608.
Stern, A. Aërogengas als Heiz- und Leuchtgas für chemische Laboratorien 390.
Stern, Arthur Landauer. Die sogenannte Hydrocellulose 1161.
Stern, Ernst s. Bredig 323.
Stern, L. s. Battelli 2131.
Steudel, H. Zur Kenntnis der Thymusnucleïnsäuren 2093.
Stevens, Henry P. s. Stollé 1944.
Stevenson, Reston s. Baskerville 612.
Stevenson, Reston u. W. Mc. Kim Marriotti. Ein Gasentwickler zur kontinuierlichen Darstellung größerer Mengen Gas für Laboratoriumszwecke 388.
Stieglitz, Julius s. Slimmer 1225.
Stieglitz, Julius u. Ira H. Derby. Untersuchung von Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmessungen 210.
Stieglitz, J. u. Henry T. Upson. Die molekulare Umlagerung der Aminophenylalkylcarbonate 1451.
Stiepel, C. Bestimmung des Glyceringehaltes in Glycerinlösungen auf Grund des spezifischen Gewichtes 868; Verfahren zur Darstellung kieselsäurehaltiger Seifen 1073; die Untersuchung und Kalkulation der Seifen und seifenhaltigen Präparate mittels des Seifenanalysators nach Dr. C. Stiepel 1075; über die Destillation von Kolophonium mit Zinkstaub 1790.
Stillwell, Albert G. Bestimmung von Essigsäure im essigsauren Kalk 911.
Stobbe, Hans. Konfigurationsbestimmung der beiden stereoisomeren Methylphenylitaconsäuren. (2. Abhandlung über Indonessigsäuren) 1596; Butadiëndicarbonsäuren 1600; die

farbigen Anhydride der Butadiën-$\beta\gamma$-dicarbonsäuren, ihr Verhalten gegen Licht und Wärme. (II. Abhandlung über Butadiënverbindungen) 1601; Thermochemie des Dibenzalbernsteinsäureanhydrids. (IV. Abhandlung über Butadiënverbindungen) 1603; einige Triarylbutadiëndicarbonsäuren. (V. Abhandlung über Butadiënverbindungen) 1603.
Stobbe, Hans u. Phokion Naoúm. Die Dibenzalbernsteinsäure. (III. Abhandlung über Butadiënverbindungen) 1602.
Stobbe, Hans u. Victor v. Vigier. Bildung stereoisomerer Butandicarbonsäuren bei der Reduktion von Butadiëndicarbonsäuren. (VI. Abhandlung über Butadiënverbindungen) 1604.
Stock, Alfred. Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff 409; Notiz betreffend die Zersetzung des Antimonwasserstoffs 526.
Stock, Alfred u. Oskar Guttmann. Die Zersetzung des Antimonwasserstoffs als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion 326; über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs 327; über den Antimonwasserstoff und das gelbe Antimon 526.
Stock, Alfred u. Werner Siebert. Zur Darstellung des gelben Arsens 512.
Stockings, William Ernest s. Bone 820; s. Drugman 1091.
Stockmeyer, H. s. Hell 1450.
Stoecker, M. Über einen Bestandteil der Reinigungsmasse: Carbonylferrocyaneisen 561.
Stöckert. Neue Strahlen in Harzen 202.
Stoehling s. Guyot 1659.
Störmer, R. u. Ed. Ötker. Über einen Alkohol des Cumarins und seine Überführung in einen solchen des Cumarons. XVII. Abhandlung aus dem Cumarongebiet 1956.
Störmer, R. u. M. Simon. Über geometrische Isomerie bei Derivaten des Diphenyläthylens 1321.
Stohmann, A. Über eine auffallende Labilität der Amidogruppe 1707.
Stohmann, A. s. Bucherer 1389.
Stokes, G. J. Neue Theorie des periodischen Systems 19.
Stoklasa, Julius. Alkoholische Gärung im Tierorganismus und die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Tiergeweben. I. Teil. Unter Mitwirkung von F. Cerny, Joh. Jelinek, Eugen Simaček und Eugen Vitek 2115; zur Kenntnis der aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten gärungserregenden Enzyme 2122.
Stolberg, Carl. Trennung des Calciums von dem Magnesium 643.
Stolz, Friedrich. Über Adrenalin und Alkylaminoacetobrenzcatechin 2163.
Stolle, F. Spaltungsprodukte des Karamelans 1160.
Stollé, R. Über Triamidoguanidin 1200; über die Überführung von Hydrazinverbindungen in heterocyklische Verbindungen. V. Abhandlung: Über die Acetyl- und Benzoylabkömmlinge des Hydrazins und ihre Überführung in heterocyklische Verbindungen 1942; IX. Abhandlung: Überführung der Hydrazide der Propionsäure und Isovaleriansäure in heterocyklische Verbindungen von Hermann Hille 1942; X. Abhandlung: Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbindungen von Gustav Zinsser 1943; XI. Abhandlung: Überführung von Isobuttersäure in heterocyklische Verbindungen von Leo Gutmann 1943; XII. Abhandlung: Überführung des sek.-symm. Laurinsäurehydrazids in bb_1-Diazolabkömmlinge von Christian Schätzlein 1943; XIII. Abhandlung: Dipentadekylfurodiazol und Dipentadekylthiodiazol von F. H. Dellschaft 1944; VI. Abhandlung: Über Tolyl- und Benzylderivate des Furodiazols und Thiodiazols von Henry P. Stevens 1944; VII. Überführung des symm.-sek. Hydrazids der m-Chlorbenzoësäure in bb_1-Diazolabkömmlinge von Hans Foerster 1944; VIII. Überführung der sek.-symm. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo-(bb_1)-diazols und Thio-(bb_1)-diazols von Akop Johannissien 1944; XV. Abhandlung: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide und ihr Verhalten gegen Säurechloride und Jod von E. Münch 1945; XVI. Abhandlung: Über Diazole und Bisdiazole von W. Kind 1946; XVII. Abhandlung: Diphenylosotetrazin und Diphenylosotriazol von W. Münch u. W. Kind 1947; XIV. Abhandlung: Über Seleno-(bb_1)-diazole von Leo Gutmann 1949; über Triamidoguanidin 1200.
Stollé, R. u. A. Benrath. Über die Einwirkung von Jod und halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins 2059.

Stollé, R. u. K. Hofmann. Über Hydrazincarbonsäure 1197.
Stollé, H. u. K. Hofmann. Über Diamidoguanidin 1200.
Stollé, R. u. W. Möring. Über die Kondensation von Aldehyden mit Diketohexamethylen 1670.
Stommel s. Gronswald 1796.
Stookey, L. B. s. Levene 2094.
Stoppani, M. L. s. Kostanecki 1960, 1962.
Storch, Ludwig. Zur Kenntnis der Indopheninreaktion 1879.
Straehler, A. s. Harries 1589.
Straub, Walther. Chemismus der Wirkung belichteter Eosinlösung auf oxydable Substanzen 1592.
Straus, F. Über symm. Ketopentadiëndicarbonsäureester 972; zur Kenntnis der Salzsäureadditionsprodukte des Dibenzalacetons 1665.
Strauss, Eduard. Studien über die Albuminoide mit besonderer Berücksichtigung des Spongins und der Keratine 2107.
Strauss, E. s. Korn 230.
Strecker, W. s. Auwers 1375, 1376.
Streintz, Franz. Die spezifische Wärme einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen 120; über die Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf Jodkalium 153; Erwiderung auf die Bemerkungen von E. van Aubel zu meinen Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit gepreßter Pulver 207; Fehlerquellen bei Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Bleisuperoxyd 207.
Streitberger, F. s. Borsche 1584, 2040.
Strengers, Th. s. Cohen 524.
Strickrodt. Radium und Radioaktivität 181.
Stritar, M. J. Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd 856.
Stritar, M. J. und H. Zeidler. Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodverfahren insbesondere in den Produkten der Holzdestillation 856.
Stroem, Knut T. Polymere Cumarsäuren 1572.
Strömholm, D. Über basische Bleisalze 755.
Stroman, A. Ein Absorptionsversuch mit Ammoniak 406.
Strube, F. s. Wöhler 798.
Strutt, R. J. Untersuchung der Radioaktivität gewisser Mineralien und Mineralwässer 198.
Struve, Heinrich. Cholin in pflanzlichen und tierischen Gebilden 1177.
Strzyzowski, Casimir. Über eine verbesserte Abänderung des Marshschen Apparates nebst einer Anweisung zur Erkennung von Arsen in minimalen As-Anflügen 514.
Stuchlik, Leo. Analyse des von Margules dargestellten Platinsulfats 799.
Stüber, W. s. Farnsteiner 2155.
Stull, W. N. s. Mallinckrodt 446.
Stull, Willfred Newsome s. Richards 40.
Subow, P. Einige Bemerkungen über die Bestimmungen der Verbrennungswärmen mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe von Berthelot 122.
Suckert, F. s. Müller 981.
Sudborough, John Joseph. Einfluß von Radiumstrahlungen auf labile Stereoisomere 1562.
Sudborough, John Joseph s. Hibbert 817.
Sudborough, John Joseph, Harrold Hibbert und Stanley H. Beard. Additionsverbindungen von wasserfreiem Magnesiumbromid mit organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen 1250.
Sudborough, John Joseph und Harrold Hibbert. Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen 1173.
Sudborough, John Joseph und William Roberts. Diorthosubstituierte Benzoësäuren. Teil V. Bildung von Salzen aus diorthosubstituierten Benzoësäuren mit organischen Basen 1521.
Sugg, E. s. Vandevelde 2139.
Suida, W. Über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten 1805.
Sulman, H. L. u. H. F. Kirkpatrick. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Edelmetallen aus in einem Lösungsmittel aufgeschlämmten Erzen oder dergleichen unter Verwendung von Natriumamalgam im Gegenstromprinzip 787.
Sulzberger, August s. Fichter 1690.
Sundwik, Ernst Edw. Bildung von Uroxansäure und Allantoin aus Harnsäure 1218; einige Beobachtungen über das durch trockene Destillation erhaltene Terpentinöl 1771.
Suto, Kenzo. Ein Flüssigkeitsthermoregulator 392.
Suzuki, Umetaro s. Fischer 1183, 1188, 1885; s. Leuchs 1560.
Svoboda, H. Über Maercker-Bühringsche Lösung 511.

Swaab, B. Der App. von Haldane Eine neue Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft 553.
Swan, J. W. und J. A. **Kendall**. Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden 559.
Swarts, Fréd. Über einige Amine mit fluorhaltigem Alkoholradikal. 1. und 2. Mitteilung 1172.
Sylvester, J. P. s. **Hill** 1873.
Szabrański, W. s. **Kostanecki** 1958.
Széky, Tibor. Nitroderivate des p-Diphenyloldimethylmethans 1472.
Szlagier, A. v. s. **Kostanecki** 1963.
S. Chlorkalk als Brandursache 647.

Taboury, F. Über einige gemischte Phenylsulfide 1451; Einwirkung von Schwefel und Selen auf die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen, im Kern mono- und dihalogensubstituierten Kohlenwasserstoffe 2070.
Tafel, Julius. Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd 152.
Tafel, Julius u. Gustav **Friedrichs**. Elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern in schwefelsaurer Lösung 943.
Tambor, J. s. **Kostanecki** 1957, 1960, 1965, 1966, 1967.
Tammann, G. Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts 82; Glasbildung und Entglasung 82.
Tammann, G. s. **Guertler** 89.
Tanatar, S. Über die Wertigkeit und das Atomgewicht des Berylliums 633.
Tankard, Arnold R. s. **Allen** 658.
Tardy. Einwirkung von Salicylsäure auf Terpentinöl 1568.
Tardy, A. und P. A. **Guye**. Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride 256.
Tardy, E. Über das ätherische Boldoöl 1762.
Tarugi, N. Bestimmung des Kaliums 626; Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks 646; über die angenommene Existenz des Schwefelcyaneisens und die wahrscheinliche Konstitution des Hämoglobins des Blutes 2095.
Tarugi, N. u. S. **Silvatici**. Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens auf volumetrischem Wege 687.
Tatlock, R. R. u. R. T. **Thomson**. Die Analyse der Wässer und die Änderung ihrer Zusammensetzung beim Gebrauch in Dampfkesseln 424.
Tattersall, George. Die Spaltung des dl-Methylhydrindamins. Isomere Salze des d- und l-Methylhydrindamins mit d-Chlorcamphersulfosäure 1387.
Tattersall, George s. **Jones** 942.
Taurel. Zur Untersuchung der Bauxite 666; einige Beobachtungen betreffs der Analyse von Glycerin 867.
Taussig, Paul Camill. Über aromatische Oxamid- und Carbamidderivate 1415.
Taveau, René de M. s. **Noyes** 1738.
Taylor, E. R. Elektrischer Schmelzofen zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff 555.
Taylor, Edytha E. s. **Horn** 768.
Taylor, Millicent s. **Francis** 1379.
Taylors Absorptionsprozeß zur Butterbereitung 1049.
Tebb, M. Christine. Die Fällung der Proteïde durch Alkohol und gewisse andere Reagenzien 2076.
Teclu, Nic. Zur Darstellung des Knallgases 405; zur Elektrolyse des Wassers 405; zur Kennzeichnung der Flamme 405.
Teeple, J. E. Elektrolytische Darstellung von Chloroform aus Aceton 844; elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Aceton 845.
Teichek, Rudolf Fürst von. Studien über die Verteilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes 2124.
Teichner, Gustav. Über die kritische Dichte 32; über die kritische Verdampfungswärme 33.
Teichner, G. s. **Traube** 33.
Telesnin, L. Der Gaswechsel abgetöteter Hefe (Zymin) auf verschiedenen Substraten 2114.
Teletow, J. s. **Centnerszwer** 273.
Tengstrom, Stefan. Untersuchungen über die gallensauren Alkalien der Rindergalle 2161.
Terlinck, Egide. Untersuchungen über die Wasserabspaltung von α-Isodypnopinakolin 1664.
Terroine, E. F. Studie über das Gesetz der Maltasewirkung. Einfluß der Konzentration der Maltose 2123.
Tervooren, H. Die Anwendung der Saccharosebestimmung nach **Clerget** im Fabriklaboratorium 1146.
Testoni, Giuseppe. Bestimmung des Wassers in Melasse 1147.
Tetzner, F. s. **Buttenberg** 1048.
Thallwitz, J. Ein bequemes Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber 779.
Thatcher, C. J. Die elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihr Mechanismus 455.

The Ampere Electro-Chemical Co. Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden 558.
The Cassel Gold Extracting Co. Verfahren zur Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natronhydrat unter Anwendung eines porösen, widerstandsfähigen Diaphragmas 622.
The Clayton Aniline Co. Limited. Verfahren zur Darstellung von Paranitranilin 1378.
The Hydraulic Brick and Stone Co. Verfahren zum Löschen von Kalk mit Dampf durch Fallenlassen in einem Turme 644.
The Waring Chemical Co. Verfahren zur Gewinnung von reinem Schwefelzink aus schwefelsauren Lösungen 743.
Theilgard, Albert Eduard Jens Voldemar Johann. Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha u. dgl. 1782.
Theisen, E. Reinigung und Trocknung von heißen Gasen 21.
Thibault, Paul. Über einige Wismutverbindungen mit den Oxybenzoësäuren 1566; über das Protokatechusäureanilid 1587; über die Wismutprotokatechusäure 1587; über die Verbindungen von Wismut mit Phtalsäure und Mellithsäure und das pyrophorische Wismut 1590.
Thiel, A. Studien über das Indium. I. Abhandlung 745; Studien über das Indium. II. Abhandlung. Bemerkungen zum Atomgewicht und Elektrochemisches 745.
Thiele, Herm. und R. Marck. Herstellung haltbarer alkoholischer Kalilauge 628.
Thiele, J. u. H. Balhorn. Über einen chinoiden Kohlenwasserstoff 1269.
Thiem, Walter u. Max Löwe. Verfahren zur Herstellung eines gleichmäßig zusammengesetzten Luftgases aus flüssigen Brennstoffen von verschiedenem spezifischen Gewicht 549.
Thierfelder, H. Das Cerebron 2164.
Thill, J. Verbesserung der Drown- und Shimerschen Methode zur Bestimmung des Siliciums in Eisensorten 691.
Thilo, E. Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor 447.
Thimme, K. s. Litterscheid 887, 1090.
Thode, C. o-Amidobenzhydrazid und Abkömmlinge desselben 1548.
Thomas, U. Über das Thallonitrat und -nitrit 632.
Thomason, W. Die Verflüchtigung von Bleioxyd aus Bleiglasuren in die Atmosphäre einer Porzellankapsel und ihre Wirkung auf die bleilose Glasurmasse in derselben Kapsel 756; die Darstellung von Bleiglasuren von geringer Löslichkeit und einige bei dem Prozesse zu beobachtende Momente 757.
Thompson, John Thomas s. Raper 1396.
Thoms, H. Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation 1433; Konstitution des Petersilienapiols und Dillapiols 1482; über das Maticoöl 1482; zur quantitativen Gerbstoffbestimmung in Drogen und galenischen Präparaten 1827; Versuche zur Entgiftung des Tabakrauches 1988.
Thoms, H. u. A. Biltz. Über Derivate des Safrols und seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron 1469; über die Bestandteile des weißen Perubalsams 1793.
Thoms, H. und B. Molle. Über die Reduktion des Cineols 1723; über die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeerblätteröls 1767.
Thomsen, Julius. Über die Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen 124; die in einigen grönländischen Mineralien enthaltenen Gase 468.
Thomson, J. J. Elektrizität und Materie. Autorisierte Übersetzung von G. Siebert 204; Gegenwart radioaktiver Substanz in gewöhnlichen Stoffen 199.
Thomson, R. T. s. Tatlock 424.
Thonet, Richard s. Sachs 1497.
Thorne, Norman C. Die Ausfällung von Baryumbromid durch Bromwasserstoffsäure 652.
Thorpe, Jocelyn Field s. Baron 1977; s. Perkin 931.
Thorpe, Thomas Edward. Ein einfacher Thermostat zum Gebrauch in Verbindung mit der refraktometrischen Prüfung von Ölen und Fetten 1015; die gegenseitige Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Kriterien in der Analyse von Butterfett 1050.
Thorpe, Thomas Edward und John Holmes. Bestimmung von Methylalkohol bei Gegenwart von Äthylalkohol 855.
Thorsen, S. s. Boegh 1029.
Thovert, J. Beziehung zwischen Diffusion und Viskosität 74.
Thümmel, H. s. Elbs 252.
Tibaldi, C. s. Padoa 94.

Tichwinsky, M. M. Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Phenyldiazoniumchlorid 2030; Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylazoäthyl 2037.

Tietz, Heinrich. Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf $\alpha\beta$-ungesättigte aromatische Oximidoverbindungen 1110.

Tiffeneau, M. Synthese des Estragols und anderer aromatischer Derivate mit ungesättigter Seitenkette 1448; über zwei isomere β-Methylzimtsäuren 1563.

Tiffeneau s. Béhal 1447.

Tijmstra Bz., S. Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen 220.

Tijmstra Bz., S. s. Bruyn 318, 1567.

Tilden, William August. Die spezifischen Wärmen von Metallen und die Beziehung der spezifischen Wärme zum Atomgewicht 120; Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Pinen 1747.

Tilden, William August u. Frederick Peacock Leach. Limonennitrosocyanid 1748.

Tillmans, J. s. Olig 1054.

Timofejew, W. F. und L. D. Kobosew. Über die Zersetzung der Trichloressigsäure mit einigen ihrer Salze in wässeriger Lösung 304.

Tinkler, Charles Kenneth s. Dobbie 295, 1841.

Tischborne. Über eine allgemeine Methode zur qualitativen Bestimmung der Anwesenheit eines Oxyds 360.

Titherley, Arthur Walsh. Die Acylierung von Amiden 1526.

Titherley, Arthur Walsh u. James Frederick Spencer. Kondensation von Furfurol mit bernsteinsaurem Natrium 1875.

Tixier, A. Studien über Lacke 1787.

Todeschini, G. Antwort auf die Mitteilung von A. Gautier „Nachweis kleinster Mengen von Arsen“ 513.

Tollens, B. Zusatz und Berichtigung zu der Mitteilung von C. van Marle und B. Tollens 1647.

Tollens, B. s. Goodwin 1876; s. Müther 1127; s. Sack 1512, 1513, 1570.

Tollens, O. Ein neuer Apparat zur Rauchgasanalyse 384; neue Gasmeß- und Absorptionsbürette für die technische Gasanalyse 384.

Tolloczko, St. v. Haber 252.

Tolman, L. M. Ein Vergleich der Halogenabsorption von Ölen nach den Methoden von Hübl, Wijs, Hanus und Mac Ilhiney 1018.

Tomellini, M. Verfahren und Vorrichtung zum Löten von Aluminium bzw. aluminiumreichen Legierungen 661.

Tommasi, D. Über die Umformung der thermochemischen Energie in Voltasche Energie und elektromotorische Kraft 232; Dissoziation des Kupfersulfats und die Zersetzung der Kupferanoden 767.

Tommasina, Th. Die Dosierung temporärer Radioaktivität für therapeutische Zwecke 197; Feststellung von Pyroradioaktivität 197; Feststellung induzierter Radioaktivität auf Körpern durch die Emanation glühender Metalldrähte 197; Feststellung einer den pflanzlichen und tierischen Lebewesen eigenen Radioaktivität 2142.

Tommasina, Th. s. Sarasin 196.

Topolansky, M. s. Conrad 415.

Tornani, E. s. Bruni 1468.

Tortelli, M. Thermoleometer. Ein Apparat, der gestattet, Verfälschungen von Olivenöl und auch anderen Pflanzen- und Tierölen zu erkennen 1016.

Tóth, Julius. Apparat zur Bestimmung der Unterschiede, die sich beim Verbrennen — Verrauchen — der Tabake ergeben 1988; Bestimmung des Nicotins 1988.

Tousley, N. E. und M. Gomberg. Über Tri-p-tolylmethanderivate 1302.

Tower, O. F. Die Überführungszahl der Schwefelsäure 212.

Traube, J. Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- und Molekularräume und über die Systematik der Elemente 13; Raum der Atome und Moleküle 13; Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie 32; Zur Theorie der Osmose, Löslichkeit und Narkose 53.

Traube, J. und G. Teichner. Kritische Temperatur des Wassers und des Quecksilbers 33.

Traube, Wilhelm. Zur Kenntnis der γ-δ-Dioxypropylmalonsäure 1047; Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen 1190; der Aufbau der Xanthinbasen aus der Cyanessigsäure. Synthese des Hypoxanthins und Adenins 1226; über 2-Aminoadenin (2, 6-Diaminopurin) 1231.

Traube, Wilhelm und Arthur Biltz. Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxy-

dation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd 252.
Traube, Wilhelm und Ludwig Herrmann. Über 2-Phenylhypoxanthin und 2-Phenyladenin 1227.
Trautz, Max. Über neue Luminescenzerscheinungen 158; zur physikalischen Chemie des Bleikammerprozesses 457.
Travers, Morris W. Bildung von festen Körpern bei niederen Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff 407.
Treadwell, F. P. und C. v. Girsewald. Über die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung 769; über einige komplexe Cyankupferammoniakverbindungen 769.
Treadwell, F. P. und A. A. Koch. Bestimmung von Fluor in Wein und Bier 870.
Treff, W. s. Soden 1769.
Tresidder, T. J. Mangan- und kohlenstoffhaltiger Nickelstahl 679.
Trevor, J. E. Ausdehnungsarbeit eines dissoziierenden Gases 23.
Trieschmann, A. s. Lando 721.
Trillat, A. Aktivierender Einfluß einer Eiweißsubstanz auf Oxydationen, die durch Mangan hervorgerufen werden 335; über die Rolle als Oxydase, welche Mangansalze in Gegenwart eines Kolloids spielen können 335; Einwirkung von Formaldehyd auf die Milch 1034; Bildung von Formaldehyd bei der Verbrennung 1088; über die normale Anwesenheit von Formaldehyd in den Produkten der Verbrennung und im Rauch 1088.
Tröger, Julius und Alfred Beutin. Über Oleum Pini silvestris und Oleum Pini Strobi 1764.
Tröger, J. und Otto Lüning. Zur Kenntnis der chlorierten Acetonitrile 1232.
Tröger, J. und F. Volkmer. Über die Einwirkung von äthylxanthogensaurem Kalium auf monohalogensubstituierte Fettsäuren, sowie Fettsäurederivate 1080; Einwirkung von Phenylhydrazin auf arylthiosulfonierte Acetessigester 1351.
Tromp de Haas s. Haas.
Trotman, S. B. Die elektrolytische Bestimmung von Arsen 517; die mineralischen Bestandteile des Sumach 1824.
Trotman, S. R. s. Wood 2107.
Trotman, S. R. u. J. E. Hackford. Eine elektrolytische Heizvorrichtung für Laboratorien 391; Unterscheidung der verschiedenen Formen des Stickstoffs im Leim 2106.
Trovanelli, A. s. Bruni 97.
Truskier, P. s. Pfeiffer 2074.
Tschelinzeff, W. Die Theorie der Grignardschen Reaktion und eine neue Darstellungsmethode der magnesiumorganischen Verbindungen 1250; die Reaktion der Abspaltung und ihr Umfang bei der Einwirkung des einfachsten sekundären Jodids auf Magnesium 1251; Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen 1251, 2069.
Tscherne, R. s. Herzig 1801.
Tschernik, G. P. Die Resultate der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer amerikanischen Abart von Gadolinit und ihrer Einsprenglinge 599.
Tschirch, A. Die Oxymethylanthrachinondrogen und ihre Wertbestimmung 1707; Studien über den Rhabarber und seine Stammpflanze. Chemischer Teil. Untersuchung der Rhizome und Wurzeln von in Bern kultivierten Rheumarten 1708.
Tschirch, A. u. L. Reutter. Untersuchungen über die Sekrete 59; über einige in karthaginiensischen Sarkophagen gefundene Harze 1788; Untersuchungen über die Sekrete 60; über das Caricari-Elemi 1788; Untersuchungen über die Sekrete 58; über den Mastix 1792.
Tschirch, A. und O. Saal. Untersuchungen über die Sekrete 61; über das Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana 1789; Untersuchungen über die Sekrete 63; allgemeine Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe 1789; Untersuchungen über die Sekrete 62; über Tacamahaca-Elemi 1794; 64; über das echte Tacamahac des Handels 1795.
Tschischikow, A. s. Lutz 554.
Tschitscherin, B. N. Gesetze der Bildung chemischer Elemente 10.
Tschitschibabin, A. E. Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde 1083; über das sogenannte Hexaphenyläthan von Ullmann und Borsum; ein Beitrag zur Frage nach der Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs 1310; über den Hexahydro-m-toluylaldehyd 1610; α- und γ-Phenylpyridylcarbinole 1986; Kondensation von α- und γ-Benzylpyridinen mit Formaldehyd 1987; zur Oxydation von benzylierten und phenylierten Pyridinen 1987.

Tschugaeff, L. A. Über Tribolumineszenz 159; über eine Reihe komplexer Verbindungen des Succinimids 1204; die Xanthogenreaktion und ihre Anwendung in der Terpen- und Campherreihe. II. Mitteilung 1718; zur Methodik der Darstellung der Xanthogenverbindungen 1721; über einige Derivate des Thujons 1744.
Tschugaeff, L. A. u. N. A. Schlesinger. Der Versuch einer Synthese von Hämopyrrol 1882.
Tubandt, Carl. Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons 1723.
Tubandt, C. s. Vorländer 1262.
Türk, F. s. Rosenthaler 1838.
Tuffts, F. L. und J. Stark. Elektrische Strömung in Flammen zwischen nahen Elektroden 205.
Turner, Joseph. Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs 1581.
Turrentine, J. W. s. Baskerville 613.
Tutin, Frank s. Power 1429, 1820.
Tutin, Frank und Frederick Stanley Kipping. Die vier optisch isomeren l-Menthylamine und ihre Salze 1714.
Twiss, Douglas Frank s. Frankland 1515.
Twynam, Th. Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns von Weißblechabfällen 591.

Ubber, Autolysator 397.
Uhlenhuth. Zur Lehre von der Unterscheidung verschiedener Eiweißarten mit Hilfe spezifischer Sera 2080.
Uhlfelder, E. s. Vanino 1569.
Uhlik, M. Heteromorphismus des Pferdebluthämoglobins 2097.
Ullmann, Fritz. Über symmetrische Biphenylderivate; unter Mitwirkung von G. M. Meyer, O. Löwenthal und E. Gilli 1286; eine neue Darstellungsweise von Phenyläthersalicylsäure 1569; Studien in der Carbazolreihe 1906.
Ullmann, F. s. Delétra 1904; s. Grueber 509.
Ullmann, F. und P. Dieterle. Studien in der Diphenazonreihe 2017.
Ullmann, F. und Burkhard Frey. Herstellung von p-Alkylaminobenzaldehyden 1621.
Ullmann, Fritz und Gadient Engi. Über 9-Diphenylxanthen 1972.
Ullmann, Fritz und Antonio La Torre. Neue Bildungsweise von Acridinen 2007.
Ullmann, F. und C. Schlaepfer. Über Derivate des Hexaphenyl-p-xylols 1310.
Ullmann, F. u. R. von Wurstemberger. Über Derivate des Biphenylendiphenylmethans 1307.
Ulpiani, C. Über die Synthese der Nitroester 978.
Ulpiani, C. u. L. Bernardini. Einwirkung von Salpetersäure auf Acetondicarbonsäure 970.
Ulpiani, C. und U. Ciancarelli. Darstellung der aromatischen Thiosäuren und ihrer Amide 1559.
Ulrich, Gasentwickelungsapparat 387; Allihnscher Kühler 393.
Ulrich, Anton. Die Nichtzuckerstoffe des Rübensaftes im Jahre 1903 1145.
Ulrich, Arthur. Zur Kenntnis des 4-Oxyisocarbostyrils 1998.
Ulrich, H. s. Auwers 1369.
Ulzer, Ferdinand und Pastrovich. Kleine Laboratoriumsmitteilungen 1061.
Umney, John C. und C. T. Bennett. Über südamerikanisches Orangenöl 1769.
Unger, O. Zink- und Cadmiumdestillationsmuffel 737.
Upson, Henry T. Molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylcarbonaten 1452.
Upson, Henry T. s. Stieglitz 1451.
Urbain, Ed. Über den Ursprung der Kohlensäure im keimenden Samen 1022.
Urbain, Ed., L. Perruchon und J. Lancon. Über den Einfluß der Spaltungsprodukte der Albuminoidsubstanzen auf die Verseifung der Öle durch das Cytoplasma 1022.
Urbain, Ed. und L. Saugon. Die hydrolysierenden Eigenschaften des Ricinussamens 1021.
Urbain, Ed., L. Saugon und A. Feige. Über die Verseifung des Kopraöles durch das Cytoplasma 1021.
Urbain, G. Über eine dem Gadolinium benachbarte Yttererde 615.
Urbain, G. u. H. Lacombe. Reihenordnung der seltenen Erden 605; Anwendung des Wismuts als Hilfsmittel für Trennungen in der Reihe der seltenen Erden 614; über das Europium 614; Darstellung des Samariumoxyds und das Atomgewicht des Samariums 615.
Urban, W. Über alkylierte d-Butylthioharnstoffe und -Harnstoffe 1193.
Ussow, A. Erstarrung und Umwandlungen der Gemische von Silbernitrat und Kaliumnitrat 85.
Utz. Untersuchung von verzinnten Geschirren 596; Gehaltsbestimmung

von Jodoform und Jodoformbestimmung in Verbandstoffen 845; das Refraktometer und seine Verwendung bei der Untersuchung von Fetten, Ölen, Wachs und Glycerin 1015; Reaktionen des oxydierenden Enzyms der Kuh- und Frauenmilch 1033; Verwendung von Phenolphtalin zum Nachweis einer Erhitzung der Milch 1033; zum Nachweis von gekochter und ungekochter Milch mittels Methylenblau 1033; der Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch 1040; Beiträge zur Kenntnis der spontanen Gerinnung der Milch 1047; Untersuchung von Mohnöl nach dem Deutschen Arzneibuch 1069; zur Verfälschung des Mohnöls 1069; Fortschritte und Erfahrungen in der Untersuchung des Harnes 1207; einige Beobachtungen über das durch trockene Destillation erhaltene Terpentinöl 1771; Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel 1772.

Vaccari, M. s. Pellini 182.

Vaillant, P. Die Dichte von wässerigen Salzlösungen, betrachtet als additive Eigenschaft der Ionen und die Existenz einiger hydratisierter Ionen 69.

Valenta, E. Einfache Methode zur Ermittelung des Gehaltes von Papier an verholzten Fasern mittels des Kolorimeters 1163.

Valenta, E. s. Eder 130.

Valentiner, S. Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v der spezifischen Wärmen des Stickstoffs vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft 26.

Valentiner, S. s. Bestelmeyer 25.

Valeur, Amand. Benzpinakon und β-Benzpinakolin 1514.

van Aubel, Edmond. Über die spezifische Wärme der Metallsulfide und das Joule-Neumann-Koppsche Gesetz 121; über den Brechungsindex von Lösungen 141; über einige auf die photographische Platte einwirkende Körper 168; die Zersetzung von Jodoform unter der Einwirkung von Sauerstoff und von Lichtstrahlen 190.

van Bemmelen, J. M. Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, Vulkan- und Laberitböden 574; die Absorption von Wasser durch Ton 575.

Vandenberghe, Ad. Dissoziation gelöster Stoffe 63.

Van de Putte, L. s. Nihoul 1825.

van der Linden, Charles Florent 1535.

van der Waals, J. D. Veränderung der Größe *b* der Zustandsgleichung als scheinbare Verkleinerung des Moleküls 31.

van der Waals jun., J. D. Veränderlichkeit der Größe *b* der van der Waalsschen Zustandsgleichung mit der Dichte 30.

Vandevelde, A. J. J. Anwendung kritischer Erscheinungen in der Biochemie 52; Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Enzyme 332; Anwendung der plasmolytischen Methode zur Bestimmung der ätherischen Öle in Spirituosen 880; Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Enzyme 2111; Untersuchungen über den Einfluß starker Lösungen auf die Gärkraft und Gärenergie 2122.

Vandevelde, A. J. J. und G. Leboucq. Neue Untersuchungen über die Katalasereaktion in physiologischen Flüssigkeiten 2131.

Vandevelde, A. J. J., H. de Waele und E. Sugg. Über proteolytische Enzyme der Milch 2139.

Vandevelde, A. J. J. und C. H. Wasteels. Untersuchungen über Metallsubstitution 759.

van Dijk, G. und J. Kunst. Eine Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers 259.

van Dorp, G. C. A. Über 6, 8-Dinitro-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäureäthylester 2002.

van Eyk, C. Methode, um Kristalle aus Legierungen abzuscheiden 87.

van Geuns, J. W. s. Bruyn 1337.

van Haarst, J. Über die Schnellmethoden zur Fettbestimmung in der Milch 1042.

van Hest, J. J. Behandlung obergäriger Deckenhefen 2116; quantitative Bestimmung der Hefenernte aus der Stickstoffaufnahme der Hefe und die Beziehung zwischen Alkoholbildung und Stickstoffaufnahme 2116; zur Kenntnis der Hefe 2116; zur Kenntnis wilder Hefen 2116.

van Heteren, W. J. Die Zinnamalgame 593.

Vanino, L. Zum Kapitel „Pharaoschlangen“ 779; zur Titration des Formaldehyds 1089.

Vanino, L. s. Hauser 531.

Vanino, L. u. F. Hartl. Über neue Bildungsweisen kolloidaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat 108.

Vanino, L. und L. Seemann. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf verschiedene anorganische Verbindungen 1089.
Vanino, L. u. E. Uhlfelder. Über die Darstellung von Anisoylperoxyd 1569.
van Itallie, E. J. Gekochte oder ungekochte Milch 1033.
van Itallie, L. Der Übergang von Heilmitteln in die Milch 1031; Curaçaoaloë 1835.
van Itallie, L. u. C. H. Niewland. Über den surinamischen Copaivabalsam 1792.
van Iterson, C. Zersetzung der Cellulose durch aërobe Mikroorganismen 1162.
van Laar, J. J. Die spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen 31; Dampftension von flüssigen Gemischen, z. B. von Brom und Jod, bei Annahme einer teilweisen (im Grenzfalle nicht oder total-) dissoziierten Verbindung 36; zum Begriff der unabhängigen Bestandteile 275.
van Leent, F. H. Die bei Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden Reaktionen 1017.
van Leersum, E. C. Die Verwendbarkeit der Orcinprobe von Bial zum Nachweis der Glycuronsäure 946.
van Loon, J. Potter. Einige Beobachtungen über die Benzidinumlagerung 324.
van Loon, J. s. Potter van Loon.
van Name, R. G. Über die Leitfähigkeit gesättigter wässeriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid 777.
van Name, R. G. und L. Gräfenberg. Knallgasbildung mit Wechselstrom 262.
van Oordt, G. Verfahren zur Reinabscheidung des Berylliums aus seinem Gemenge mit Aluminium und Eisen 632.
van Oordt, G. s. Haber 634, 635.
van Rijn, W. Alkalität von Medizinglas 573; einiges über die quantitative Bestimmung von Borsäure und Borax in einem Gemisch beider 657.
van Romburgh, P. Vorkommen von Zimtsäureestern in einigen Guttaperchasorten 1777.
van Slyke, L. L. und E. B. Hart. Die chemischen Veränderungen beim Säuern der Milch und deren Beziehungen zum Bauernkäse 1035; die chemischen Veränderungen bei der Käsereifung unter verschiedenen Bedingungen 1057; Studie über die künstliche Verdauung einiger Kaseïn- und Parakaseïnverbindungen, die sich im Bauern- und Cheddarkäse finden 1059.
van 't Hoff, J. H. Molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur 47; Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit 113; zur Bildung der natürlichen Salzlager 278; Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVII. Kaliumpentacalciumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung 281.
van 't Hoff, J. H., U. Grassi und R. B. Denison. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXIV. Die Maximaltension der konstanten Lösungen bei 83° 280.
van 't Hoff, J. H. und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVI. Die Mineralkombinationen (Paragenesen) von 25 bis 83° 281; XXXIX. Bildungstemperaturen unterhalb 25° 281.
van 't Hoff, J. H., H. Sachs und O. Blach. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXV. Die Zusammensetzung der konstanten Lösungen bei 83° 280.
van 't Hoff, J. H. und G. L. Voerman. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVIII. Die Identität von Mamanit und Polyhalit 281.
Vanzetti, L. Elektrolyse der organischen Dicarboxylsäuren 984.
Vanzetti, L. und A. Coppadoro. Elektrolytische Synthese der Glutarsäure 984.
Varenne, E. und L. Godefroy. Hydrate des Methylalkohols und des Acetons 857.
Vassallo, G. s. Ortoleva 1950.
Vaubel, Wilhelm. Wertigkeit der Elemente 19; Beziehungen zwischen den Größen der Molekularkomplexe und der Ausdehnungskoëffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen 35; Molekulargröße der Verbindungen in flüssigem Zustande 35; die Molekulargröße der Verbindungen im festen Zustande und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunkts-

erhöhung 56; die Eigenschaften des Pyrogallolentwicklers und eine Ursache der Schleierbildung durch diesen 174; Einwirkung von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat bzw. nascierendem Stickstoff und Stickoxydul auf aromatische Verbindungen 1264; über die Reinheit des Antifebrins 1421.
Veitch, F. P. Vergleiche der Methoden zur Bestimmung der Bodenacidität 2146.
Velardi, Giuseppe. Nachweis von Aldehydverbindungen und über die Konstitution des Nitrosodimethylanilins 1086.
Velardi, G. s. Angelico 1887.
Venturi, G. Antonio. Nachweis von freier Schwefelsäure im Essig 911.
Venturi, G. A. s. Magnanini 877.
Verda, A. s. Seiler 1215.
Verein chemischer Fabriken in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung von Eisenoxyd oder Kiesabbrand als Kontaktsubstanz 459.
Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland. Verfahren zur Herstellung leicht verdaulicher Schlempen 2091.
Vereinigte Chemische Werke in Charlottenburg. Verfahren zur Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole 1024.
Vereinigte Gelatine-, Gelatoidfolien- und Flitterfabriken. Verfahren, um Gelatine und Gelatoidfolien spiegelnden Hochglanz zu geben 2107.
Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien vorm. Menier — J. N. Reithoffer. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kaseïn 2088.
Vereinigte Kunstseidefabriken. Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets 1163.
Verley, A. Verfahren zur Darstellung von p-Allylphenolalkyläthern 1447.
Verley, N. Verfahren zur Darstellung von Cyklocitrylidenessigsäure 1516.
Verneuil, A. Über künstliche Darstellung von Rubinen durch Schmelzung 665.
Vernon, H. M. Die peptonspaltenden Fermente des Pankreas und Darmes 2137; Schutzwert der Proteïde und ihrer Spaltungsprodukte auf Trypsin 2138.
Vèzes, M. und M. Mouline. Über die reciproke Löslichkeit von Terpentinöl in wässerigem Alkohol 1772.
Viard, Georges. Über die Zusammensetzung der Homologen des Schweinfurter Grüns 772.
Viard, Marcel s. Kling 853.
Vicari, F. s. Schultz 1427.
Vierling, H. s. Jordis 696.
Vieth, P. Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittels des Lactoskops von Paasch und Larsen Petersen in Horsens 1045.
Vigier, Victor v. s. Stobbe 1604.
Vignon, Leo. Die Bestimmung der zur Ausfällung des Kalkes und der Magnesia zwecks chemischer Reinigung des Wassers notwendigen Menge an Natriumcarbonat 430; über die optische Aktivität der Cellulose und ihrer Nitroderivate 1167; Grenze der Kuppelung des Diazobenzols mit Phenol 2029.
Vignon, Leo und Louis Meunier. Über die analytischen Konstanten des Eigelbs der Gerberei und über eine offizielle Analysenmethode desselben 2087.
Vignon, Leo und A. Simonet. Substitutionsderivate des Phenyldiazodiphenylamins 2033; Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenylamin 2033.
Vigouroux, Em. Bildung des Siliciumwasserstoffs aus den Elementen 566.
Vigreux, Henri. Excelsiorkühler und Excelsiordestillationsaufsatz 394; neuer Kühler und neuer Aufsatz für Destillationen im Vakuum oder bei normalem Druck 394.
Villard, Jules. Das angebliche Chlorophyll der Seide 1800.
Ville, J. und E. Derrien. Bestimmung der Chloride im Harn 1208.
Villiers, Magnier de la Source, Roques und Fayolles. Zum Nachweise des Saccharins in Getränken 1544.
Villiger, Victor s. Baeyer 1493, 1494, 1496, 1667.
Vilmar, Carl. Cellotropin 1835; Verfahren zur Herstellung von Monobenzoylarbutin 1836.
Vines, S. H. Die Proteasen der Pflanzen 2140.
Visser, H. L. Fettbestimmung in Käse und Futtermitteln 1060; die Jodzahl einiger Fette und Wachsarten, bestimmt nach dem Verfahren von Wijs 1019.
Vitali, Dioscoride. Über die antiseptische und physiologische Wirkung der Persulfate und über deren Nachweis in Vergiftungsfällen 465.

Vitali, Dioscoride. Beitrag zum chemisch-toxikologischen Nachweis von Kaliumpermanganat 712; nochmals über die van Deensche Reaktion 2097.
Vitek, Eugen s. Stoklasa 2115.
Vitoria, Edouard. Über das 1,1,1-Trichlorisopropanol 858.
Vittenet, Henri. Über eine neue Ursache der Dissoziation des Mercurichlorids und ihr Einfluß auf die antiseptischen Eigenschaften der Sublimatlösungen 776.
Vizern und L. Guillot. Nachweis von Arsen im Rohglycerin der Seifenfabrikation 519.
Völtz, W. Serumhüllen der Milchkügelchen 1032.
Voerman, G. L. Untersuchungen über einige Anhydride gesättigter zweibasischer Säuren im Zusammenhange mit der Spannungstheorie von Baeyer 975.
Voerman, G. L. s. Holleman 976; s. van 't Hoff 281.
Vogt, Ernst s. Naumann 345.
Vogt, G. Über die häufige Anwesenheit von Titansäure in Tonen 587; Bestimmung von Borsäure in Borsilikaten 657.
Vogt, J. H. L. Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der Mineralien und deren Kristallisationsfolge in Silikatschmelzlösungen und Eruptivmagmen 85.
Vogtmann u. Co. Chemische Düngerfabrik. Verfahren zur Vorbereitung von mineral- oder chromgarem Leder für die Leimbereitung 1828.
Voigt, A. Verfahren zum Entkalken von Häuten und Fellen 1828
Volkmer, F. s. Tröger 1080, 1351.
Vollenbrück, August s. Nietzki 2065.
Voller, A. Versuche über die zeitliche Abnahme der Radioaktivität und über die Lebensdauer des Radiums im Zustande sehr feiner Verteilung 183.
von der Heide, Carl. Diazoessigester und Systeme mit konjugierten Doppelbindungen 1564.
Vondracek, Rudolf. Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes 309.
Vondracek, R. s. Votocek 1126, 1128.
Vongerichten, E. u. K. Weilinger. Einige Reaktionen in der Triphenylmethanreihe 1491.
Vonk, Br. Dinitrotetramethylhämatoxylon 1802.
Vorländer, D. Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan 1309.
Vorländer, D. und O. Apelt. Darstellung von Indol aus Indoxyl 1887.
Vorländer, D. u. Heinrich v. Liebig. Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyklopentans 1665.
Vorländer, D. u. E. Mumme. Verfahren zur Darstellung von Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 1551.
Vorländer, D. u. C. Siebert. Über die Addition von Säuren an $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone 1666.
Vorländer, D. und C. Tubandt. Anlagerung von Säuren an Azoverbindungen und $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone bei tiefer Temperatur 1262.
Vosatka. Bürettengestelle 379.
Voss, Franz s. Paal 782.
Voswinkel, H. s. Liebermann 1610.
Votocek, Emil. Über die Antipodenisomerie der Rhodeose und Fucose 1128; über die Isorhodeose, die zweite Methylpentose aus Convolvulin 1128.
Votocek, E. und R. Vondracek. Über die Trennung bzw. Isolierung reduzierender Zuckerarten mittels aromatischer Hydrazine 1126; über die gegenseitige Verdrängung der Hydrazinreste in Hydrazonen und Osazonen 1126; über die sogenannte Scammonose 1128.
Vournasos. Nachweis des Acetons im Harn 1210.
Vucnik, M. Über das Verhalten von Silikaten im Schmelzflusse 570.
Vuillemin, A. Gehalt an ätherischem Senföl in Rueffschem Senfpapier 1236; Senfölbestimmungen 1236.
Vulitch, D. de. Verfahren zur Darstellung eines die Verkokung magerer Kohlen ermöglichenden Bindemittels 542.

Waché, Locoge und Cie. Verfahren zur unterbrochenen Konzentration und Destillation 392.
Wachsmuth, R. Akustische Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen 23.
Wackernagel, R. und R. Wolffenstein. Über die Konstitution des Sparteïns 1865.
Wade, John u. Horace Finnemore. Einfluß von feuchtem Alkohol und von Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms 844.
Wadmore, John Mello s. Chattaway 1401.

Wägner, Anton. Über die technische Verwertung der seltenen Erden 608; über das Neodymoxyd 612.
Waele, H. de s. Vandevelde 2139.
Waetzmann, E. Über die Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen 131.
Wagenknecht, W. s. Gutbier 466.
Wagner, D., V. Lwow und A. Bening. Einwirkung der Schwefelsäure auf einige Glycerine, welche durch Oxydation der ungesättigten tertiären Alkohole der Reihe C_nH_{2n-1}-OH mit einem „Allyl"-Radikal erhalten werden 867.
Wagner, G., St. Moycho und Fr. Zienkowski. Zur Kenntnis des Camphens 1748.
Wagner, Julius. Der chemische Unterricht an höheren Schulen 9; welche Anforderungen sind an im Verkehr als chemisch rein bezeichnete Reagenzien zu stellen? 356; einheitliche Titersubstanzen 372; über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse 377; Bemerkungen zu der Arbeit von W. Schloesser über die Einrichtung und Prüfung von maßanalytischen Meßgeräten 378.
Wahl, A. s. Bouveault 912, 913, 967, 1917.
Walbaum, H. und O. Hüthig. Vorkommen von Dihydrocuminalkohol im Gingergrasöl 1766.
Walbum, L. s. Madsen 289.
Waldbauer, J. Verfahren zur Reinigung von Salpetersäure durch Destillation 490.
Waliaschko, N. A. Über das Glucosid Robinin 1831; über das Rutin der Gartenraute Ruta graveolens 1832.
Walker, James. Einführung in die physikalische Chemie 4; Theorie der amphoteren Elektrolyte 63.
Walker, James Wallace. Ionisierung und chemische Verbindung 215.
Walker, James Wallace, Douglas Mc Intosh u. Ebenezer Archibald. Ionisierung und chemische Verbindung in den flüssigen Halogenhydriden und in Schwefelwasserstoff 215.
Walker, James Wallace und Arthur Spencer. Verbindungen von Aluminiumchlorid mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen 806.
Walker, Percy H. Analyse von Zinkerzen 739.
Wallach, O. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle (68. Abhdlg.). Über das Verhalten der Nitrite einiger cyklischer Kohlenwasserstoffe (Mitbearbeitet von Erich Beschke) 1345; zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 66. Abhandlung. Über die Additionsprodukte von N_2O_3 und von NOCl an ungesättigte Verbindungen 1449; zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 67. Abhdlg. Über einen neuen Fall von optischer Isomerie. Zur Kenntnis des 1,3-Methylcyklohexanons 1638; zur Kenntnis der Isoxime 1639; zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle (65. Abhdlg.). Über Campherphoron und dessen Spaltung. (Mitbearbeitet von Fr. Collmann) 1728; zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. (67. Abhdlg.). Über Verbindungen der Thujonreihe. Mitbearbeitet von E. Böcker und W. Fritzsche 1743; zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. (69. Abhandlung.) Über Phellandren. Mitbearbeitet von E. Beschke 1750.
Waller, A. D. Physikalisches Verhalten des Chloroforms im Blute 2101.
Wallis, H. W. Verfahren zum Gewinnen der Edelmetalle aus edelmetallhaltigen Erzen 786.
Wallstabe, Friedrich s. Dorn 191.
Walsingham, R. s. Ellershausen 740.
Walter, A. s. Binz 1900.
Walter, Leonhard s. Knoevenagel 1613.
Walter, W. s. Zincke 1446.
Walther, Gust. Modifikation des neuen Beckmannschen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf 57.
Walther, H. s. Busch 2057.
Walther, R. v. Die historische Entwickelung der organischen Elementaranalyse und eine neue Modifikation derselben 811; Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Thiobenzamid 1948.
Walther, R. von u. A. Kessler. Zur Gewinnung von Benzimidazolen aus den Dinitrodiphenylaminen 1933.
Walther, R. v. und A. Lehmann. Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus Amidoazobenzol 2040.
Walton, James Henry jun. Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds 313.
Warburg, E. Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladung 415; spontane Desozonisierung, Berichtigung 415.
Warburg, E. u. Greinacher. Über die Ursache des Voltaeffektes 229.

Warburg, E. und Lilienfeld. Über den spektralanalytischen Nachweis des Argons in der atmosphärischen Luft 468.
Warburg, E. u. E. Regener. Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper 149.
Warin, J. Bestimmung der Cinchotannate in dem Chinafluidextrakt von de Vrij 1847.
Waring, W. George. Die volumetrische Bestimmung des Zinks 738.
Warr, William. Verfahren, um Textilwaren, Holz, Papier u. dgl. schwerer entzündlich zu machen 1163.
Warschawsky, J. Atmung und Gärung der verschiedenen Arten abgetöteter Hefe 2119.
Warth, Frederick John s. Farmer 296.
Warunis, Theodor St. Über α- und γ-Cuminalbutanon und ihre Umwandlungsprodukte 1112.
Warunis, Theodor St. und Franz Sachs. Über das ω-Cyandimethylanilin 1379.
Waschata, K. s. Schindler 1061.
Wassmer, E. s. Jaquerod 45, 1258.
Wasteels, C. H. s. Vandevelde 759.
Waterhouse, G. B. s. Arnold 685.
Waters, C. E. s. Falk 316.
Watkins, H. C. s. Schlotterbeck 1842.
Watson, Edwin Roy. Acetylenketone 1662; s. Ruhemann 1671, 1675.
Watson, H. J. Über Leim und Leimuntersuchung 2106.
Watson, H. J. s. Garry 821.
Watteville, Ch. de. Über Flammenspektra 127; das Bogenspektrum 128; über die Flammenspektra der Alkalimetalle 128.
Weber, Carl Otto. Die Konstitution der Guttaperchaharze 1777; Schwefel in Kautschukwaren 1781; über das Verhalten des Kautschuks gegen Metalle 1781; eine neue Methode der Kautschukanalyse 1784; über die Methode zur Wertbestimmung des Kautschuks 1784.
Weber, G. s. Gnehm 1384.
Webster, Stanford. Luminoskop zum Vergleich von Substanzen unter dem Einfluß von Radiumstrahlen 195.
Wechsler, M. s. Dziewonski 1300.
Wedding, Hermann. Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. III. Band. Die Gewinnung des Eisens aus den Erzen 672.
Wedekind, E. Über die elektrolytische Anreicherung des Radiums in Baryumradiumpräparaten 187; Darstellung des sogenannten kristallisierten Zirkoniums im elektrischen Ofen 588; Stereochemie 807; über die Einführung von Stickstoff in die Santoninmolekel und das physiologische Verhalten einiger Santoninstoffe 1589; über die Produkte, welche durch Einwirkung von tertiären Basen auf einige Säurechloride erhalten werden 1953.
Wedekind, E. und K. Greimer. Kritische Studien über die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Menthol 1713.
Wedekind, E. und F. Oberheide. Die Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen Tolylammoniumsalze. I. (XVI. Mitteilung über das fünfwertige Stickstoffatom) 1360; II. (XVII. Mitteilung über das fünfwertige Stickstoffatom) 1362.
Wedekind, R. u. Co. Verfahren zur Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden β-Oxyanthrachinone 1702.
Wegscheider, Rud. Die Größe der Kristallmoleküle 92; Erwiderung an Herrn A. Byk 275; zur Abwehr 275; zur Kenntnis der Phasenregel. Zweite Erwiderung an Herrn A. Byk 275.
Wehnelt, A. Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen 150; über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metalloxyden und damit zusammenhängende Erscheinungen 151.
Wehner, Heinrich. Die Sauerkeit der Gebrauchswässer als Ursache der Rostlust, Bleilösung und Mörtelzerstörung und die Vakuumrieselung 420.
Wehr, O. s. Auwers 1374.
Weidmann, Wm. O. s. Olsen 710.
Weigel, Fr. X. s. Franzek 577.
Weigel, G. Löslichkeit einiger Harzbalsame in gewissen Lösungsmitteln unter Bezugnahme auf die Vorschriften des D. A. B. IV. 1787.
Weigelt, C. Zur Lehre von den Abwässern 422.
Weigert, F. s. Luther 163.
Weil, A. O. s. Scholl 1103.
Weil, Edmund. Mechanismus der Bakterienagglutination durch Gelatine 2079.
Weil, Hugo. Verfahren zur Darstellung von Salzen der Sulfaminsäuren, des Benzols und seiner Homologen 1364; Verfahren zur Darstellung von Sulfaminsäuren (bzw. deren Salzen) aromatischer Carbonsäureester 1364; Erwiderung 1503.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und **W. Kerp**

Für 1904

Elftes Heft
(Ausgegeben April 1907)
(Schluß des Jahrgangs)

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1907

Weil, Hugo s. Lambrecht 1488, 1503.
Weil, R. s. Harries 841.
Weiler, Chemische Fabriken vorm. ter-Meer. Darstellung von Monoazofarbstoffen 2051.
Weilinger, Karl s. Rabe 1641; s. Vongerichten 1491.
Weinland, R. F. und W. Knöll. Über chlorierte Molybdänate und die ihnen zugrunde liegende Säure 725.
Weinland, R. F. u. A. Koch. Über die aus dem grünen Chromochlorid-(bromid)hydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen 719.
Weinschenk, Arthur. Entgegnung an Herrn L. Spiegel 656.
Weinstein. Neue amtliche Vorschriften über die Eichung von Aräometern und von Meßgeräten zur chemischen Maßanalyse 378.
Weirich, J. und G. Ortlieb. Über den quantitativen Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen 874.
Weis, Edmund. Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd 1098; über Ladanum 1792.
Weis, Fr. Umwandlung der Eiweißkörper während des Mälzens und Brauens 2083.
Weiss, Hans Richard. Zur Kenntnis der Trypsinverdauung 2138.
Weiss, L. s. Muthmann 600.
Weiss, L. und O. Aichel. Die Reduktion von Metalloxyden mit Hilfe von Ceritmetallen 603.
Weiss, Robert. Verfahren zum Bleichen von vegetabil. Faserstoffen 1814.
Weiss, Valentin s. Harries 1275.
Weissberg, J. s. Engler 411.
Weizmann, Charles s. Pickles 1584, 1711.
Wells, H. L. Zusammensetzung von Doppelhalogensalzen 439.
Wells, Roger Clark s. Richards 398.
Wender, Neumann. Flußsäure als Konservierungsmittel. Zur Wahrung der Priorität 2111; die Hefekatalase. Ein Beitrag zur Kenntnis der Hefeenzyme 2129.
Wender, N. und D. Lewin. Die katalytischen Eigenschaften des Getreides und der Mehle 2129.
Wendriner, M. Der R. Jellersche Apparat zur Bestimmung geringer Mengen von Kohlensäure und Grubengas in den ausziehenden Grubenwetterströmen 554.
Wendt, Gustav. Zur Frage der neuen gasförmigen Elemente und des Systems der Elemente 16.
Werner, P. Phenylisocrotonsäureanhydrid 1563.
Wentzki, O. Zur Untersuchung flüssiger Kohlensäure 552.
Wenzel, F. und A. Schreiner. Untersuchungen über die Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons 1678.
Werle, F. A. Verfahren zur Darstellung eines dichten, säurefesten Überzuges auf Steinen usw. 450.
Werner, A. Untersuchungen in der Phenanthrenreihe 1709.
Werner, A. und A. Egger. Zur Kenntnis des sogenannten β-Dibromphenanthrens 1331.
Werner, A. und A. Grob. 9,10-Diphenylphenanthren, ein Produkt intramolekularer Umlagerungen 1297.
Werner, A. und Ad. Grün. Über Triamminkobaltsalze und einen neuen Fall von Hydratisomerie 705.
Werner, A. und A. Piguet. Beckmannsche Umlagerung durch Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Alkali oder Pyridin 1674.
Werner, A. und W. Seybold. Zur Kenntnis einer neuen Esterifizierungsmethode für organische Säuren 901.
Werner, Emil Alphonse. Untersuchungen über chromorganische Säuren: das Verhalten von Chromhydroxyd gegen Oxalsäure und gewisse andere organische Säuren 722; Kondensation von Formaldehyd mit Aceton. Vorläufige Mitteilung 1092; die Zersetzung von Chloralhydrat durch Natriumhydroxyd und gewisse Salze 1096.
Werner, Georg s. Arnold 1442, 1443.
Wernher, Georg s. Fittig 1000.
Wesenberg, G. Über Heroinum hydrochloricum 1855.
Wesendonk, K. v. Über die thermodynamische Herleitung der physikalisch-chemischen Gleichgewichtsbedingungen 274.
Wesin, Nikolaus. Valenz der Elemente 18.
Westinghouse, G. Verfahren zur Gewinnung von Rohkupfer aus schwefelhaltigen Kupfererzen und Steinen, welche wenig oder gar keine Kieselsäure enthalten 758.
Wetherell, E. W. Erklärungsversuch für das Vorkommen von Zink, Cadmium und Quecksilber in derselben Gruppe mit den alkalischen Erden, von Zinn und Blei in der Kohlenstoffgruppe, Silber und Gold in derselben Gruppe mit den Alkalimetallen 20; Versuch, die Unregelmäßigkeiten

der Atomgewichte von Beryllium, Argon und Tellur zu erklären 20.
Wetter, Alex. s. Bamberger 2029.
Weyrich, E. Die blutdrucksteigernde Substanz der Nebennieren, das Suprarenin 2163.
Wheeler, Henry L. und George S. Jamieson. Untersuchungen über Pyrimidine. 2-Oxy-4, 6-diaminopyrimidin 2019.
Wheeler, Henry L. und Treat B. Johnson. Über Isomerie in der Amidinreihe: Diphenylbenzenylaminoamidin und Phenylbenzenylphenylaminoamidin 1525; Untersuchungen über Pyrimidinderivate. 5-Methylcytosin 2020.
Wheeler, L. P. s. Bumstead 201.
Wheeler, Richard Vernon s. Bone 833.
White, Alex D. s. Dobbin 1831.
White, Edmund. Kino: Eine Untersuchung seiner Bestandteile. II. Die Konstitution der Kinogerbsäure 1823.
White, John. Einige Bleidoppelsalze 757.
Whiteley, Martha Annie. Das Oxim des Mesoxamids (Isonitrosomalonamid) und einige verwandte Verbindungen. III. Tetrasubstituierte Derivate 1203.
Whitney, W. R. und J. C. Blake. Die Wanderung von Kolloiden 103.
Wichelhaus, H. Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik 1459.
Widmer, A. s. Kostanecki 1963.
Wiebelitz, H. Haltbarmachen von Liquor Aluminii acetici 672; zur Prüfung des Wachses 1078.
Wiedemann, Eilhard. Über Verbindungsspektren 127.
Wiedemann, Eilhard und Hermann Ebert. Physikalisches Praktikum 2.
Wiedmann, Fr. Zum Nachweis verdorbener Speisefette 1014.
Wiegandt, Fr. s. Hell 1307.
Wieland, Heinrich. Bromcyan und Hydroxylamine 1415; zur Kenntnis aromatischer Ketone 1657; zur Kenntnis des p-Nitrodibenzoylmethans 1677.
Wieland, Heinrich und Siegfried Bloch. Einwirkung nitroser Gase auf 1, 3-Diketone 1676; über Dibenzoyldiazomethan 1677.
Wieler, A. Das Auftreten organismenartiger Gebilde in chemischen Niederschlägen 80.
Wien, W. Positive Elektronen und die Existenz hoher Atomgewichte 11.
Wieske, P. Verbesserte Fettbestimmungsmethode für Käse mit Dr. N. Gerbers Acidbutyrometrie 1060.
Wieske, P. s. Gerber 1042.
Wiesler, Arthur. Die Verwertung des freien Stickstoffs 471.
Wild, Wilhelm. Bestimmung des Atomgewichts seltener Erden 606.
Wildt, J. C. de Ruijter de. Über die Thionaphtamsäure von Piria und über das Produkt der Einwirkung von Aminosulfosäuren auf α-Naphtylamin. Darst. von α-Amino-o-naphtalinsulfosäure 1388.
Wilhelmy, A. Spritzflasche Lungenschoner 401.
Will, W. Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entwickelung der organischen Chemie 7, 1165.
Willcock, Edith Gertrude. Über den Einfluß gewisser Salze und organischer Verbindungen auf die Oxydation von Guajacol 314.
Willcock, E. G. s. Hardy 190.
Willcox, O. W. Über die Reaktionen des Äthylchlorsulfonats 890.
Willcox, O. W. s. Acree 1941.
Willey, Ogden s. Ford 688.
Willgerodt, C. und Louis Brandt. Über Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzols 1334.
Willgerodt, C. u. A. Desaga. Derivate des m-Dijodbenzols mit mehrwertigem Jod 1331.
Willgerodt, C. und Paul Lewino. Zur Kenntnis der Derivate des 2, 3′-Dimethyl-4′-jodazobenzols und des m-Bromjodbenzols mit mehrwertigem Jod 1332.
Willgerodt, C. und George Mc. Phail Smith. Zur Kenntnis der Derivate des p-Jodazobenzols und des m-Chlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod 1331.
Williams, Katharine J. Die chemische Zusammensetzung gekochter pflanzlicher Nahrungsmittel 2147.
Willmann, Adolf s. Fichter 1690.
Willows, R. S. s. Garret 153.
Willstätter, Richard. Über einen Versuch zur Theorie des Färbens 99, 1805.
Willstätter, Richard und Valentin Hottenroth. Über Bromnitromalonsäureester 979.
Willstätter, Richard und Walter Kahn. Über δ-Trimethylvalerobetaïn. III. Mitteilung über Betaïne 1186; über einige aromatische Betaïne 1549; Verhalten aromatischer Betaïne gegen Natriumamalgam 1550.
Willstätter, Richard und Ludwig Kalb. Über chinoide Derivate der Benzidine 1425.

Willstätter, R. und K. **Lüdecke**. Zur Kenntnis des Lecithins 894.
Willstätter, Richard und Wilhelm **Marx**. Lupinidin und Sparteïn 1866.
Willstätter, Richard und Eugen **Meyer**. Über Chinondiimid 1688.
Willstätter, Richard und Adolf **Pfannenstiel**. Über o-Chinon 1686; über die Imine des Chinons 1688.
Willstätter, Richard und Rudolf **Pummerer**. Über Acetondioxalester (Desmotropie und Farbstoffnatur) 973; zur Kenntnis des Pyrons 1951.
Wilsmore, N. T. M. Über Normalelemente 234.
Winckel. Über belichtete Fette 1013.
Winckel, M. s. **Hartwich** 1479.
Windaus, A. Über Cholesterin 1510, 1511.
Windaus, A. und G. **Stein**. Über Cholesterin 1511.
Windholz, J. Verfahren zur Darstellung eines borhaltigen Schleifmittels 659.
Windisch, Karl. Über die Beschaffenheit des Filtrierasbests 359; zur Kenntnis der Edelbranntweine 878.
Windisch, Karl und Karl **Boehm**. Zur Chemie der Obstarten 2154.
Windisch, Karl u. Philipp **Schmidt**. Veränderungen des Spargels beim Aufbewahren in Wasser 2153.
Windisch, Richard. Beiträge zur Kenntnis der Büffelmilch 1048.
Winfield, Herbert Ben s. **Morgan** 1355.
Winkler, Clemens. Radioaktivität und Materie 180.
Winston, J. H. C. Einwirkung von Alkoholen auf Tetrazoniumchloride, die sich vom Benzidin und vom Orthotolidin ableiten 2030.
Winter, H. Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen mit Chloroform 811; Verfahren zur Darstellung von kolonialzuckerähnlichen Produkten aus Rübenzucker 1142.
Winter, J. Die Kryoskopie der Milch und ihre Anwendung zum Nachweis stattgehabter Wässerung der Milch 1038.
Winter, W. Phillips. Eine Untersuchung des Natriumamids und einiger Reaktionsprodukte 623; ein neues Reduktionsmittel für die Bereitung von Thiophenol 1450.
Winternitz, F. s. **Auwers** 1370.
Winternitz, Hugo. Verfahren zur Darstellung trockener pulverförmiger Jod- und Bromöle 1062; Verfahren zur Darstellung eines wohlschmeckenden pulverförmigen Ricinusölpräparates 1072.
Winterstein, E. Über einige Bestandteile des Emmentaler Käses 1058.
Winterstein, E. s. **Schulze** 1509, 1864.
Winterstein, E. und P. **Huber**. Die Bestandteile des Spargels 2153.
Wintgen, M. Zinnbestimmung im Weißblech nach dem Verfahren von **Mastbaum** und **Angenot** 595; Nachweis von Hefeextrakt in Fleischextrakt 2166; Veränderungen von Eikonserven beim Altern 2087.
Wirgin, Germund. Vergleichende Untersuchungen über die keimtötenden und die entwickelungshemmenden Wirkungen von Alkoholen der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylreihen 2112.
Wirth, A. s. **Henrich** 1663.
Wischin, Rudolf. Die cyklischen Polymethylene des Erdöls 827.
Wislicenus, H. Versuche zur Gerbstoffbestimmung ohne Hautpulver 1826.
Wislicenus, H. und H. **Sertz**. Kolonnenwasserbäder aus emailliertem Eisenblech 391.
Witt, Otto N. Verfahren zur Darstellung photographischer Silberhaloidgelatineemulsionen 176.
Witt, Otto N. und Kurt **Ludwig**. Über die Darstellung von Baryumnitrit. Erwiderung an Herrn W. **Meyerhoffer** 277.
Witte, H. Die gewichtsanalytische Stärkebestimmung von G. **Baumert** und H. **Bode**, angewandt auf Mehl und Handelsstärke 1154.
Wittenberg, F. s. **Erlenmeyer** 1530.
Wittmann, Karl. Zur Chemie der Hagebutte 2155.
Wittorff, N. v. Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO 84.
Wittorff, N. M. Schmelzpunktdiagramm von Gemischen von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd 489.
Wittorff, N. M. von. Über die Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf die Schmelzen der Alkalicarbonate 568.
Witzek, R. Die Blaubestimmung im Rohcyan nach W. **Feld** 561.
Wöhler, Lothar. Die Oxyde des Platins 798.
Wöhler, Lothar, A. v. **Dieterich** u. F. **Strube**. Platindioxyd und seine Hydrate 798.
Wöhlk, Alfred. Über eine neue Reaktion auf Milchzucker und Maltose 1138.

Wölfl, V. s. Hofmann 163, 191.
Wörner, E. Über Alkaloidreaktionen 1853.
Wohl, A. Über gasometrische Bestimmungen im Gaskolben 381; vollständige Gasanalyse mittels Druckmessung 381; Bestimmung des Metallgehaltes im Zinkstaub (8. Mitteilung) über gasometrische Bestimmungen im Gaskolben 740; Verfahren zum Chlorieren mit Sulfurylchlorid 810; Berechnung der Verbrennungsanalysen von Gasen 820; Verfahren zur Darstellung von Acetylchlorid 911.
Wohlgemuth, J. Über das Nucleoproteïd der Leber 2094; zur Hydrolyse des Leberproteïds 2094.
Wolfbauer, Hans. Über das p-Tolyltaurin 1387.
Wolff, A. und R. Wolffenstein. Quantitative Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in organischen Persulfaten 1993.
Wolff, F. von s. Sachs 1544.
Wolff, Hans. Zur Kenntnis der melanotischen Pigmente 2108.
Wolff, J. s. Fernbach 1152, 2134; s. Maquenne 1152.
Wolff, Ludwig. Über Azine von β-Ketonsäureestern 1908; über 1,2,3-Thiodiazole (Experimenteller Teil zusammen mit H. Kopitsch und A. Hall) 1947.
Wolff, Ludwig und Hans Lindenhayn. Fettaromatische Diazoamidoverbindungen (Triazene) 2031.
Wolff, L. K. s. Bruyn 103.
Wolff, Nic. Praktischer Absorptionsapparat für Verbrennungsanalysen usw. 812.
Wolffenstein, Richard s. Fischer 1598; s. Haase 1989; s. Kattwinkel 1558; s. Wackernagel 1865; s. Wolff 1993.
Wolfrum, A. Examensform und Studienplan für das chemische Wissen 6.
Woltereck, H. C. Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff aus Ammoniak und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen unter Benutzung einer Kontaktsubstanz 558.
Wolvekamp, M. s. Hantzsch 1236.
Wood, J. T. und S. R. Trotman. Notiz über Collin 2107.
Wood, R. W. Ein neues Verfahren der Dreifarbenphotographie 177.
Wortsmann, Chaskel s. Fichter 1606.
Wosnosensky, N. Über das 1,3-Pentadiën 839.
Woussen, H. s. Boidin 2148.
Woy, Rud. Welche Vorteile hat die direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid? 509; zur Untersuchung flüssiger Kohlensäure 552.
Wrede, Franz s. Fischer 809.
Wright, A. Gitter für Quecksilberanoden elektrolytischer Apparate 251.
Wright, R. s. Farr 1841, 1848.
Würker, W. s. Zincke 1985.
Wüst, F. und P. Schlösser. Einfluß von Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel und Phosphor auf die Bildung der Temperkohle im Eisen 683.
Wüstenfeld, Richard s. Curtius 1532.
Wulf, Th. Über den Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektrode 227.
Wurstemberger, R. von s. Ullmann 1307.

Young, S. W. Notiz über das Einstellen von Jodlösungen 375.
Young, S. W. und E. Burke. Zusammensetzung und Löslichkeit der Hydrate des Natriumthiosulfats 455.
Young, S. W. und J. P. Mitchell. Untersuchung der Lösungen und unterkühlten Schmelzen des Natriumthiosulfats 455.
Young, S. W. und W. H. Sloan. Eine Modifikation der Gefrierpunktsmethode 57.
Young, Sidney. Adresse an die chemische Sektion der British Association 43.
Young, William John s. Harden 2120.

Zacharias, P. D. Bemerkungen zur Arbeit von Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges 99, 1804.
Zachoder s. Cantoni 1004.
Zaleski, J. Verbindungen des Mesoporphyrins mit Eisen und Mangan 2100.
Zaloziecki, R. Der Charitschkoffsche Vorschlag der fraktionierten Trennung von Petroleumkohlenwasserstoffen auf kaltem Wege 826.
Zanichelli, L. s. Purgotti 478.
Zaubitzer, R. s. Auwers 1375.
Zawidzki, Jan von. Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$ 284; zur Theorie der Pseudosäuren 294; über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure 1247; über die basi-

schen Eigenschaften der Kakodylsäure und des Harnstoffs 1247.
Zdanowski, B. s. Kowalski 222.
Zehnder, L. Volumenometer für große Temperaturintervalle 383; ein neues Halbschattenpolarimeter 1145.
Zeidler, H. s. Stritar 856.
Zelikow, J. Über den Verlauf der Dehydratation des Menthols 1712.
Zelinsky, Nicolaus. Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere Fettsäuren, aus Rohnaphta bzw. deren Fraktionen 908.
Zellner. Ein neues Sicherheits-Luft- und Wasserbad 392.
Zellner, Julius s. Heinisch 2156.
Zenghelis, C. Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur 84; zum Nachweis und zur Bestimmung des Quecksilbers in ganz geringen Mengen 773.
Zerban, Fritz s. Baskerville 590.
Zernik, Franz. Isoform 1437; Euporphin 1855; Hetralin 1463; Neuronal 1196.
Zeschko, Ludwig. Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie. Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytischen Dissoziationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie 68.
Zickgraf, G. Oxydation des Leimes mit Permanganaten 2106.
Zielstorff, W. Verwendung der Elektrizität im Laboratoriumsbetriebe 396.
Zienkowski, Fr. s. Wagner 1748.
Zimmer und Co. Vereinigte Chininfabriken. Verfahren zur Herstellung von Oxyhydrochinon 1846.
Zincke, Th. Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte 1984, 1985.
Zincke, Th. und K. Fries. Untersuchungen über 2,3-Dioxynaphtalin 1470.
Zincke, Th. und S. Münch. Über p-Dioxystilbenpseudobromid, Stilbenchinon und Umwandlungsprodukte 1473.
Zincke, Th. und W. Walter. Einwirkung von Brom auf p-Oxydiphenylmethan 1446.
Zincke, Th. und W. Würker. Einwirkung sekundärer aromatischer Amine auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid 1985.
Zink, Julius. Gewinnung von Eiweiß aus Samen oder Preßrückständen der Ölindustrie, insbesondere aus Baumwollsamen 2091.
Zinsser, Gustav s. Stolle 1943.
Zopf, Wilhelm. Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. 12. u. 13. Mitt. 1815, 1816.
Zrzawy, Julius. Modifizierte Gasbüretten 384.
Zsigmondy, R. s. Kirchner 789.
Zuco, F. Marino. Über ein neues Toxin des Harnes 1218.
Zwerger, R. s. Skraup 1846.

Sachregister.

Abietinsäure, Konstitution 1791.
Abrastol, Nachweis im Wein 877.
Absinth, Farbstoffe des 880.
Absoluter Nullpunkt, neue Auffassung 8.
Absorption von Gasen durch Holzkohle 27.
Absorptionsapparat 389.
Absorptionsbürette für die technische Gasanalyse 384.
Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen 316.
Absorptionskoeffizient für Wasserstoff und Stickoxydul 267.
Absorptionsspektra, ultraviolette, Einfluß der Konstitution und der molekularen Bindungen 138.
Absorptionsspektrum, ultrarotes, einiger organischer Flüssigkeiten 139.
Abwässer 422.
Acetaldehyd, Einwirkung von Brom auf denselben in wässeriger Lösung 314.
Acetale, Reduktion der und von Nitrobenzoësäuren 2045.
Acetalester, Spaltung durch Hitze 929; Synthese der β- 928.
Acetanilid, Affinitätskonstante 296; Bildung aus der Umwandlung von Acetophenonoxim 1646; zwei neue Reaktionen des 1421.
Acetate, Einwirkung des Chlors auf die wasserfreien 909; Nachweis von 620.
Acetessigester, Anlagerung an Carvon 1641; Anlagerung an Methylcyklohexenon 1640; Claisensche Umwandlung seiner O-Acylderivate in die isomeren C-Acylderivate 957; Einwirkung des Dicyans 1191; Einwirkung von Phenylhydrazin auf arylthiosulfonierte 1351; Kondensation mit Glycolbromacetin 959; Kondensation mit Vanillin 1633; Konstitution des 956.
Acetessigsäurementhylester, Kondensation der mit Aldehyden 960.
Acetokresole 1443.
Acetol, Einwirkung der Derivate organischer Magnesiumverbindungen auf dasselbe und seine Derivate 1252; Methyläther des 1101; Oxydation des 1102.
Aceton, Gewinnung und Reinigung 1100; Wiedergewinnung von aus einem Gemisch mit Luft 1101.
Acetonbromoform 303.
Acetonchloroform 303.
Acetondicarbonsäure, Einwirkung von Salpetersäure auf 970.
Acetondicarbonsäureester, nitrobenzylierte 1606.
Acetondioxalester, desmotrope Modifikationen 973.
Acetondipropionsäure und Derivate 971.
Acetonitrile, chlorierte 1232.
Acetophenon, Einwirkung von Formamid auf 1196; Kondensation mit Malonester 1647.
Acetophenonoxim, Umwandlung in Acetanilid 1646.
Acetotoluidid, Affinitätskonstante 296.
Acetylaceton, Einwirkung des Dicyans 1191; Dielektrizitätskonstante 224.
Acetylacetonate 348; der seltenen Erden 607.
Acetylacetondioxim aus Sorbinsäure 1119.
Acetylaminoisobutyronitril, α-, und daraus erhaltene Verbindungen 1234.
Acetylcellulose 1168.
Acetylchlorid, Darstellung 911.
Acetyldiketohydrinden, Bildung durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Acetylaceton 1684.
Acetylen, Einwirkung auf Mercurichloridlösung 839; Einwirkung auf Quecksilberchloridlösungen 1097; Natriumderivate des 838; Reinigung des 549, 838.
Acetylenaldehyde, Einwirkung von Hydroxylamin und von Semicarbazid 1100; und Acetylenacetale, Darstellungsmethoden 1099.

Acetylenester, Kondensation mit den Alkoholen und Synthese von β-Acetalestern 1578.
Acetylenjodid, Zersetzung unter dem Einfluß des Jodions 845.
Acetylenketone 1662, 1936; Kondensation mit Alkoholen und Phenolen 1670.
Acetylenkohlenwasserstoffe, Kondensation mit den Alkoholen 1285.
Acetylensäureester, Kondensation mit den Alkoholen 926.
Acetylensilber, Darstellung 838.
Acetylentetrachlorid, Darstellung 844.
Acetylgärungsmilchsäure 936.
Acetylglycolsäure, Anilide und Phenetidide der 935.
Acetylgruppen, Bestimmung 1264.
Acetylmethylcarbinol, Darstellung durch die Bakterien der Gruppe des Bacillus mesentericus 1102.
Acetylmethylhexaketon, Dielektrizitätskonstante 224.
Acetylphenylglycincarbonsäure, Darstellung 1551.
Acetylsalicylsäure, Anilide und Phenetidide der 935.
Acetyltriamidobenzol, Darstellung von schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Trisazofarbstoffen aus 2053.
Acidbutyrometrie 1042; Schüttelhülse zur 1043.
Acidimetrie, Indikatoren der 369.
Acidität, pflanzliche 2145.
Acidylamidophenole, Darstellung nachchromierbarer Azofarbstoffe aus 2049.
Aconitanhydridsäure 1009.
Aconitin 1840.
Acridin, Verhalten des im Organismus des Kaninchens 2004.
Acridinderivate, Überführung von o-Nitro- und o, p-Dinitrobenzylchlorid in 2007.
Acridine, Halogenide derselben und der Naphtacridine 2003.
Acridinfarbstoffe, orangerote 2004.
Acridingruppe 2003.
Actinium, Emanation desselben 195; Identifizierung mit Emanium 195.
Acylcampher, metallorganische Synthesen der 1733; Bildung, Eigenschaften und Konstitution der 1735.
Acyldinitrokohlenwasserstoffe, Semicarbazone der 1116.
Acylessigester, Darstellung substituierter 958.
Acylierung in Gegenwart von Pyridin 810; von Verbindungen mit gemischten Funktionen 1626.
Acylierungen 1458.
Acylthiocyanate, tautomerer Charakter der 1237.
Acylverbindungen, O-, Umlagerung in N-Derivate 1624.
Adenin, Synthese des 1226.
Adiabatische Reaktionskinetik 308.
Adipinsäure, Darstellung aus Petroläther 980.
Adrenalin, Zusammensetzung und Formel des 2162; und Alkylaminoacetobrenzcatechin 2163.
Adresse an die chemische Sektion der „British Association" 43.
Adsorptionserscheinungen 98.
Adsorptionsverbindung, blaue, von basischem Lanthanacetat und Jod 98.
Äpfelsäure, Benzylimide der 1207; Drehungsvermögen 144.
Aërogengas als Heiz- und Leuchtgas für chemische Laboratorien 390.
Äthan, Einwirkung von Ozon auf 821; fraktionierte Verbrennung desselben über erhitztem Platindraht 309; langsame Verbrennung des 820.
Äther 884; Darstellung mit Hilfe der Magnesiumverbindungen und der halogensubstituierten Methyläther 884; Mechanismus seiner Bildung aus Halogenalkyl bzw. Halogendinitrobenzol und Alkoholat 318; neue Klasse der 885; Schmelzpunkt von festem 808; Verbindungen mit Salpetersäure 886.
Ätherische Öle 1754, 1755, 1757, 1759, 1760; Darstellung leicht und haltbar emulgierender wasserlöslicher 1792; Gewinnung durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln 1760; Nachweis durch Anwendung von Schwefelsäure 1761; Wertbestimmung 1761.
Ätherisches Öl. Verteilung in einer einjährigen Pflanze 1754.
Ätherschwefelsäuren, Vorkommen derselben sowie von Taurin und Glycin bei niederen Tieren 2164.
Äthoxysäureester, Reduktion der 933.
Äthylacetat, Verseifung desselben 320.
Äthylacetylaceton, Kondensationsprodukte mit mehrwertigen Phenolen 1969.
Äthyläpfelsäure 1002.
Äthyläther, Löslichkeitserniedrigung 268.
Äthylalkohol, Dampfdrucke mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff 36; Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässerigem 50; Erhöhung seiner Explosionsfähigkeit als Treibmittel für Explosionsmotoren 854; Oxydation beim Siedepunkt 857.
Äthylbenzylanilin 1385.
Äthylbutyrat 334; Spaltung desselben durch Platinschwarz 321.
Äthylcarbylamindibromid 1234.

Äthylchinuklidin 1990.
Äthylchlorsulfonat, Reaktionen des 890.
Äthylcrotonsäuren, isomere 904.
Äthyldisulfid, Dielektrizitätskonstante 224.
Äthylen, Verbrennung 833.
Äthylenderivate, neue Isomerie bei 1392.
Äthylene, arylierte und ihre Reduktion zu Arylparaffinen 1290.
Äthylenketone, Kondensation der Imine mit den α- 1992.
Äthylenkohlenwasserstoffe, Kondensation mit den Alkoholen 930; Reihenfolge der Addition der Halogenwasserstoffsäuren an dieselben in essigsaurer und wässeriger Lösung 832.
Äthylensäuren, oxyalkylierte, und Kohlenwasserstoffe 927.
Äthylhomocamphersäure 1733.
Äthylidencampher 1733.
Äthylisoeugenol, indolartige Kondensationsprodukte des 1890.
Äthylmesaconsäure, Oxydation der 993.
Äthylpiperonyläther 1485.
Äthylsenföl, Dielektrizitätskonstante 224.
Äthylsulfocyanat, Dielektrizitätskonstante 224.
Äthyltartrat, Drehungsvermögen und Lösungsvolumen desselben in wässeriger Lösung 144.
Äthylxanthogensäure, Metallsalze 353.
Äthylxanthogensaures Kalium, Einwirkung auf halogensubstituierte Fettsäuren und Fettsäurederivate 1080.
Ätzkalk, Einwirkung von Kohlenstoff auf denselben bei der Temperatur des schmelzenden Platins 648; Unterscheidung von fettem und hydraulischem 644.
Agar-Agar 1159.
Agarlösungen, Herstellung klarer 1159.
Agglutination und Hämolyse der Blutkörperchen durch chemische Niederschläge 2080.
Agglutinierungsvorgänge, Versuch zur Deutung der 98, 2079.
Agglutinin, Wirkung auf Bakterien 287.
Ahornzucker, Analyse und Nachweis von Verfälschungen 1149.
Akkumulatorenglätte 754.
Aktivierung der Metalle 246; des Sauerstoffs 413, 414.
Alakreatin, β- 1201.
Alanin, β- 1185.
Alaun, tonende Wirkung einer Mischung mit Natriumthiosulfat 174.
Albumin 2086; aus Froscheiern 2089; aus Fischeiern und über die vergleichende Chemie geschlechtlicher Produkte derselben Spezies 2089.
Albumine 2085; in Essigsäure lösliche und die Albumosurie von Bence-Jones 1218.
Albuminoide 2105, 2107.
Albuminsubstanzen, ultramikroskopische Untersuchungen ihrer Lösungen 819.
Albumosen, Vorkommen im Blute 2103.
Aldehyde 1081, 1610; Aminoderivate von 1176; aromatische, Einwirkung von Oxalessigäther in Gegenwart von β-Naphtylamin 1614; Gattermannsche Reaktion zur Synthese der 1623; Kondensation mit aliphatischen Nitrokörpern durch organische Basen 1613; basische Reaktion aromatischer und fetter 1086; Bestimmung in Getränken 876; Bestimmung derselben und der Ketone in ätherischen Ölen 1085, 1086; Darstellung der 1082, 1083; Darstellung der mit Hilfe von substituierten Glycolsäuren 1085; der aromatischen Reihe, Darstellung wasserunlöslicher 1611; Einwirkung von Säureamiden und von Acetamid auf 1196; gesättigte, der Fettreihe, Bildung und Darstellung 1081; Synthese aromatischer 1611; und Ketone, Charakteristik der aromatischen 1611.
Aldehydocarbonsäuren, o-, Kondensationen mit Ketonen 1651.
Aldehydoester, β- 944.
Aldehydreaktion, allgemeine 1614.
Aldehydsäuren 943; optisch-aktive Ester von β- 960; isomere Ester von o- 1571.
Aldehydschweflige Säure im Wein 872.
Aldehydverbindungen, Nachweis von und Konstitution des Nitrosodimethylanilins 1086.
Aldosen, Abscheidung durch sekundäre Hydrazine 1126.
Aldoxime, dritte Modifikation 1615.
Algenfarbstoff, brauner 1803.
Algerische Öle 1766.
Alkaliamalgam, Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem 774.
Alkaliamalgame 616.
Alkaliantimonlactate, Darstellung 937.
Alkalicarbonat und Calciumcarbonat, Zersetzung eines Gemenges beider unter dem Einfluß der Hitze und des Vakuums 619.
Alkalicarbonate, Dissoziation der 619.
Alkalicellulosehydrat 1163.
Alkalicercarbonate 605.
Alkalichlorate, Elektrolyse der mit einer Kupferanode 766; Reduktion mit Hydrazinsulfat 443; und Zinkchlorid, gleichzeitige Darstellung nach dem Verfahren von Bayer 742.

Alkalichloride, Elektrolyse ihrer wässerigen Lösungen 617; physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse derselben 256.
Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Eisenblechen, die mit Quecksilber berieselt werden 257; unter Zusatz von Fluorverbindungen 440.
Alkalichromate, Einwirkung von Salpetersäure und Essigsäure auf 717.
Alkalicyanamid, Darstellung 557.
Alkalien, Bestimmung in Gegenwart von Boraten 616; Elektrolyse ihrer Chlorate mit einer Kupferanode 441; relative Stärke derselben, gemessen durch ihre Wirkung auf Cotarnin 295.
Alkalifluoride, Nachweis im Fleisch und in Fleischwaren 2165.
Alkalihydrosulfite, Darstellung 618.
Alkalihydrüre, Einwirkung einer Spur Wasser auf die Zersetzung derselben durch Acetylen 619.
Alkalijodate, Reduktion mit Hydrazinsulfat 443.
Alkalilanthancarbonate 605.
Alkalimetalle 616; Flammenspektra 128; Perjodide 347; Nitrite derselben und ihre Zersetzung in der Hitze 653; und Eisen, Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Doppelchloride 283; und Erdalkalimetalle, Einwirkung von Kohlensäure auf ihre Hydrate und Carbonate 619.
Alkalimetalloxyde, Darstellung 617.
Alkalimetrie, neuer Indikator für die 371.
Alkalineodymcarbonate 605.
Alkalioxyde, Affinität zu verschiedenen Anhydriden 297.
Alkaliphosphate 504; Einwirkung der Temperatur auf 505.
Alkalipraseodymcarbonate 605.
Alkalische Erden, Atomgewichte 20; Elektrolyse ihrer Chlorate mit einer Kupferanode 441; Nitrite derselben und ihre Zersetzung in der Hitze 653; Schmelzpunkte der Mischungen mit Borsäureanhydrid 83.
Alkaliseifen, Verhalten in wässeriger Lösung und Vereinbarkeit mit Medikamenten 1074.
Alkalisulfit 456.
Alkaloid, arsenhaltige Schwefelsäure als -Reagens 1838; -Bestimmung in Drogen nach Panchaud 1839; Vorkommen eines mydriatischen in Lactuca virosa 1841.
Alkaloide 1837; Analyse 1838; Einwirkung auf gewisse Oxydationsvorgänge 1838; flüssige 1838; quaternäre Ammoniumverbindungen der 1838; Reaktionen gegen Bromwasser 1838; Verteilung in Conium maculatum 1848.
Alkaloidreaktionen 1840, 1847, 1852, 1853.
Alkamine, Darstellung von Estern der 1837.
Alkohol, Bestimmung nach Nicloux in sehr verdünnten Lösungen 857; Darstellung aus Acetylen 857; Geschichte der Synthese 857; Gewinnung aus Fäkalien 857.
Alkoholate 855; Vorkommen in Lösungen gewisser Elektrolyte in Alkohol 65.
Alkohole 849, 1483; Aminoderivate von 1176; aus Weintrestern 880; Darstellung durch Reduktion von Säureamiden 850; Darstellung primärer mit Hilfe der entsprechenden Amide 850; Darstellung primärer mittels der entsprechenden Säuren 849; der Fettreihe, Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären 853; der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylreihen, vergleichende Untersuchungen über die keimtötenden und entwickelungshemmenden Wirkungen der 2112; einwertige, Einwirkung von Phenylisocyanat 854; Einwirkung der Salpetersäure auf 1485; katalytische Zersetzung der 328; Kondensation mit den Acetylenkohlenwasserstoffen 1285; kritische Lösungstemperatur und Darstellung reiner anhydrischer 854; Reinigung und Charakterisierung derselben 853; Synthese tertiärer mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen 852; Umwandlung der Amide in die entsprechenden primären 851; Umwandlung gesättigter einbasischer Säuren in die entsprechenden primären 849.
Alkoholische Getränke 870.
Alkoholometrische Tabellen für jedes ganze Gewichtsprozent und für jeden Grad des Wasserstoffthermometers von 15 bis 22° 858.
Alkoholsäuren, Salpetersäureester der 937.
Alkosol des Silbers 781.
Alkoylallylketone 1104.
Alkyläther eines aromatischen Alkohols 1485.
Alkylaldoxime, N-, Verhalten gegen Benzolsulfonchlorid, Phtalylchlorid und Pikrylchlorid 1615.
Alkylamidooxyanthrachinone, Darstellung von p- 1703.
Alkylaminoacetobrenzcatechin, Darstellung 1651.

Alkylaminobenzaldehyde, Darstellung von p- 1621.
Alkylbarbitursäuren, Darstellung 1221.
Alkylhaloide, neue Bildungsweise 843.
Alkylmenthone, Darstellung 1726.
Alkyloxanthranole 1660.
Alkylphosphorsäuren, Silber- und Bleisalze 892.
Alkylpyridone und -lutidone, Thio- und Selenoderivate von N- 1980.
Alkylsiliciumchloride, Darstellung 1247.
Alkylsulfinsäuren, Darstellung 895.
Alkyltartrate, Beziehungen zwischen dem Lösungsvolumen und dem Drehungsvermögen derselben 144.
Alkylzinnverbindungen, Darstellung 1247.
Allantoin, Vorkommen im Harn 1212.
Allenkohlenwasserstoffe, Untersuchung der Reaktion der Addition von unterchloriger Säure an dieselben 840.
Allgemeine Chemie 1.
Allocinnamylidenessigsäure, Verbrennungswärme 126.
Allotropie 16.
Allylalkoylketone 1105.
Allylmagnesiumbromide, Anwendung derselben und des Phenylnatriums bei Synthesen 2072.
Allylmethylisobutylcarbinol 861.
Allylphenolalkyläther, Darstellung 1447.
Allylsenföl, Dielektrizitätskonstante 224.
Aloin, Abbauprodukte des 1835.
Aloine, Zucker der 1835.
Alpensalamander, giftiger Bestandteil des Salamandra atra Laur. 1864.
Alphylthiosalicylsäuren, Darstellung 1569.
Aluminium 659; als elektrischer Leiter 661; analytische Studie über die Abscheidung aus Äthylbromidlösungen 260; anodisches Verhalten desselben 245; Atomgewicht des 660; chlorsaures, Einwirkung von Anilindämpfen auf eine Lösung des 669; Doppelsilicide des 670; Einwirkung verschiedener Lösungen auf 664; elektrolytische Gewinnung 659; Kompressibilität 80; Lagerstätte, neue, von 659; Legierung des mit Zinn, Antimon, Kupfer und Magnesium 663, mit Wismut, Magnesium und Antimon 662, mit Zinn 89; schnelle Methode zur Bestimmung des metallischen in Aluminiumpulver 664; Trennung von Eisen durch Verwendung von Ameisensäure 665; Vorrichtung zum Löten desselben und aluminiumreicher Legierungen 661.
Aluminium-Nickel-Titanlegierung 664.
Aluminium-Zinklegierungen 737.
Aluminium-Zinnlegierungen 663.
Aluminiumacetylaceton 607.
Aluminiumanode, Übergangswiderstand und Polarisation an derselben 245.
Aluminiumantimonlegierungen 663.
Aluminiumbromid, Verbindung desselben mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff 669.
Aluminiumchlorat, Hydrate des und der Verlauf seiner Zersetzung beim Erwärmen 668.
Aluminiumchlorid, Einwirkung auf Toluol 1272; Verbindungen mit Aluminiumfluorid 667, mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen 806.
Aluminiumfluorid, Verbindungen mit Aluminiumchlorid 667.
Aluminiumhydroxyd 346.
Aluminiumlegierungen, Struktur 87; Thermoelektrizität von 663.
Aluminiummagnesiumhydrosilikat 670.
Aluminiumphosphat 506.
Aluminiumpulver und die Oxydation des Aluminiums 660.
Aluminiumverbindungen, organische, katalytische Darstellung 1253.
Amalgame 258; Wirkung auf Lösungen 91.
Amboceptoren 288.
Ameisensäure in der Lederfärberei 1810; neue Reaktion der 910; Oxydation durch tierische Gewebeextrakte bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd 334.
Amide, Acylierung von 1526.
Amidine, trialkylierte, Darstellung 1519.
Amidoacetylphenylglycin, p-, Darstellung aus Acetylphenylglycin 1395.
Amidoäthoxyphenol, Derivate des 1465.
Amidoanthrachinon, Darstellung desselben und seiner Halogenderivate 1702.
Amidoanthrachinone, Darstellung von am Stickstoff methylierten 1701; Darstellung von Azofarbstoffen aus s- 2049.
Amidoazobenzol 323; Darstellung von Benzolazodiphenylaminen aus 2040.
Amidobenzhydrazid, o-, und Derivate 1548.
Amidobenzylalkohol, o- 1483.
Amidocarbonsäureester, aromatische, Darstellung von Verbindungen der mit Phenolsulfosäuren und mit Benzolsulfosäuren 1557, wässeriger Lösungen 1557; Überführung in wasserlösliche kristallisierte Verbindungen 1557.
Amidodimethylpyrroldicarbonsäureester als Muttersubstanz für die Darstellung von N-bis-(Pyrrolderivaten) 1885.
Amidodiphenylamine 1383.

Amidoformylphenylglycin, p-, Darstellung aus Formylphenylglycin 1395.
Amidogruppe, Labilität der 1707; physikalisch-chemische Untersuchungen 1194.
Amidohydroxysäuren, Synthese 1527.
Amidokohlenwasserstoffe, Darstellung 1169.
Amidomethansulfosäuren, Gewinnung von Salzen n-dialkylierter 1365.
Amidomonoalkylaniline, Darstellung von Monoazofarbstoffen aus 2048.
Amidonaphtoldisulfosäure, Darstellung von Polyazofarbstoffen 2054.
Amidonaphtoldisulfosäuren, Verwendung derselben und der Nitroamidosalicylsäure zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe 2052.
Amidonaphtolsulfosäure, Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure 2053.
Amidonaphtolsulfosäuren, Diazoamidoverbindungen der 2034.
Amidonitrobenzylsulfosäure, Darstellung 1387.
Amidoorcin, Derivate des β- 1466.
Amidoorcinmonomethyläther, Oxydationsprodukt des 1466.
Amidoorsellinsäureäthylester, Derivate 1588.
Amidooxyanthrachinon, Darstellung 1703.
Amidooxyanthrachinonsulfosäuren, Darstellung von p- 1703.
Amidooxybenzolsulfosäure, Darstellung 1458.
Amidooxydiphenylamine 1383.
Amidooxyverbindungen, acylierte, molekulare Umlagerungen der 1368.
Amidophenol, p-, Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol 1454; Einwirkung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure auf 1454; elektrolytische Darstellung desselben und seiner Derivate 1454.
Amidophenolsulfosäuren, Darstellung 1457.
Amidosäuren 1527; Derivate von 1182; Verkettung 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1538, 1540.
Amidoverbindungen, aromatische, Einwirkung schwefligsaurer Salze auf 1365, 1366.
Amine 1169; aliphatische 1174; aromatische, Darstellung von Nitroderivaten der aus den entsprechenden Phtalimiden 1377; Einwirkung von Brom auf ihre halogenwasserstoffsauren Salze 1363; Aufspaltung cyklischer 1989; cyklische 1356; der Fettreihe, elektrolytische Darstellung 1169; Entalkylierung sekundärer 1524; mit fluorhaltigem Alkoholradikal 1172; primäre cyklische, Einwirkung von PCl_5 beim Siedepunkt und Reduktion von PCl_3 unter Bildung von Phosphor 1398; primäre, der Benzolreihe, Einführung der Gruppen $-CH_2OH-$ und $-CH_2-$ 1419; sekundäre cyklische, Abbau von 1399; Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären 1173; Verhalten tertiärer gegen magnesiumorganische Verbindungen 1993.
Aminoacetobrenzcatechin, Darstellung 1651.
Aminoaceton, Kondensation mit Benzaldehyd 2023.
Aminoacetonitrile, alkylierte 1233, 1520.
Aminoacetophenon, Verhalten des p-gegen Aldehyde 1649.
Aminoadenin 1231.
Aminoäther 1176.
Aminoäthyläther 1176.
Aminoaldehyde, Darstellung 1188.
Aminoalkohole, synthetische Ephedrine 1486; mit tertiären Alkoholfunktionen vom Typus $R.C(OH)(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$ 1176.
Aminoamide, β-, Umwandlung in β-Ketonamide 1562.
Aminoazobenzol, Affinitätskonstante 296.
Aminobenzaldehyd, o-, Einwirkung von Dimethylsulfat auf 1547.
Aminobenzoësäure, Affinitätskonstante 296.
Aminobenzonitril und Derivate 1554.
Aminocarbonsäuren, Nitrile der 805.
Aminocumarin, 6- 1954.
Aminoderivate 1353; von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen 1176.
Aminoketone 1189; intramolekulare Umlagerung bei Derivaten von aromatischen 1649.
Aminomethansulfosaure Salze, acidylierte, Verhalten gegen Cyankalium 1518.
Aminonaphtalinsulfosäure, Darstellung 1388.
Aminophenol, 4-, Dinitrophenyläther des 1456; p-, Mononitroderivate des 1456.
Aminophenole 1451.
Aminophenylalkylcarbonate, molekulare Umlagerung der 1451, 1452.
Aminophtalanil 1593.
Aminopropionsäure, Phtalylderivate der α- 1590.
Aminopyrazole 1907.
Aminosäuren, Kupfer- und Nickelsalze einiger 1182.
Ammoniak, Absorptionsversuch mit 406; Bestimmung im Harn 1208, in pflanzlichen Produkten, insbesondere in der

Rübe und den Produkten der Zuckerfabrikation und der Brennerei 1147; relative Stärke desselben, gemessen durch seine Wirkung auf Cotarnin 295; Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung desselben aus Abwässern durch Einblasen eines heißen Luftstromes 471; Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Amylalkohol 272; Zersetzung in der Hitze 472; Zersetzung und Synthese des 472.
Ammoniakhydroxyde, komplexe, des Kupfers, Nickels, Cadmiums, Zinks und Silbers 349.
Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkte der Phasenlehre 624.
Ammoniocadmiumammoniummolybdat 725.
Ammoniokobaltammoniummolybdat 725.
Ammoniokupferammoniummolybdat 725.
Ammoniokupferchromat 725.
Ammoniokupferkaliumchromat 725.
Ammoniokupfermolybdat 725.
Ammoniokupferwolframat 725.
Ammonionickelammoniummolybdat 725.
Ammoniozinkwolframat 725.
Ammonium, Konstitution des 473, seiner Verbindungen 474.
Ammoniumcericowolframat 352.
Ammoniumchlorid, Einwirkung auf gewisse Chloride 473.
Ammoniumdinitrat 492.
Ammoniumeisenchlorid, Kristallform 629.
Ammoniumlanthanicowolframat 352.
Ammoniummanganicowolframat 352.
Ammoniummolybdänbimalat, Drehungsvermögen 144.
Ammoniumneodymicowolframat 352.
Ammoniumnickelowolframat 352.
Ammoniumnitrat 284; Darstellung desselben aus Alkalinitrat und Ammoniumsulfat 493.
Ammoniumperchromat 718.
Ammoniumpraseodymicowolframat 352.
Ammoniumracemat 147.
Ammoniumsalze, Stereoisomerie aromatischer 1361.
Ammoniumsulfat und Chlorammonium, Schnelltitration derselben 478.
Ammoniumtartrat, racemische Untersuchung 147.
Ammoniumthiocyanat und Thiocarbamid, Gefrierpunkte ihrer Gemische 1199.
Ammoniumtrinitrat 492.
Ammoniumverbindungen 2005.
Amorpha Fruticosa, Bestandteile des ätherischen Öles von 1762.
Amorpher Zustand, Beziehung zum kristallinischen 79.
Ampelosterin und seine Derivate 1513.
Amphotere Elektrolyte 293, 295.
Amygdalin, Spaltung desselben zur Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Samen 1828.
Amygdalinsäure, fraktionierte Hydrolyse von 1829.
Amylalkohol, Derivate des aus Fuselöl 860; Erhöhung seiner Explosionsfähigkeit als Treibmittel für Explosionsmotoren 854; Ursprung des in gegorenen Flüssigkeiten 2121.
Amylase, Wirkung der Amidosäuren auf die 2126, der Wärme und der Acidität auf die 2126.
Amylnitrit und Dinitrile 1521.
Amylocellulose, diastatische Bildung der 1152.
Amyloid 2108.
Amylsulfhydrat, Dielektrizitätskonstante 224.
Amylsulfocyanat, Dielektrizitätskonstante 224.
Anaërooxydase, Reaktion auf Vanillin und Morphin 2130.
Anästhesie, Chemie der 2100.
Analyse, chemisch-technische 368; qualitative, für alle durch Schwefelwasserstoff niederschlagbaren Metalle 359.
Analysen, toxikologische, Zerstörung der organischen Substanzen bei 818.
Analysenergebnisse, Darstellung 356.
Analytische Methoden 354.
Anethol 1448; indolartige Kondensationsprodukte aus 1889.
Anetholdinitrosochlorid 1449.
Anhydride, organisch-anorganische 909; zweibasischer Säuren, Reduktion der 976.
Anhydrobasen aus Diaminen der Fettreihe 2021.
Anhydrohydroxylamine ungesättigter Ketone 1742.
Anhydropulegonhydroxylamin 1743.
Anilide, Darstellungsmethode, neue 1399; geschwefelte, der Oxalsäure und ihre Umwandlungsprodukte 1416.
Anilin, Affinitätskonstanten desselben und seiner Derivate 296; direkte Hydrierung der Homologen des 1354; Einwirkung der Kohlensäure auf wässerige Lösungen desselben in Gegenwart von Nitriten 2032, von Dichloressigsäure auf dasselbe und die Toluidine 1393; Hydrierung des 1353; Löslichkeitserniedrigung 268.
Aniline, Derivate hochsubstituierter 1401.

Anilinfarben, Gehaltsbestimmung durch Anilin 1796.
Anilinlösungen, Elektrolyse saurer 261.
Anilinschwarz 261.
Anilintoluidinöle aus kaukasischer Naphta 1377.
Animalischer Organismus, Oxydation und Reduktion im 2161.
Anisidin, Affinitätskonstante 296.
Anisliköre 880.
Anisoylperoxyd, Darstellung 1569.
Anisylphenylpropen 1450.
Anode, Anwendung der rotierenden in der Elektroanalyse 367.
Anorganische Bestandteile in menschlichen Organen, Bestimmung der 2159.
Anorganische Chemie 340.
Anorganische chemische Industrie 341.
Anorganische chemische Präparate 341.
Anorganische Säuren, komplexe 730.
Anstrichfarbe, weiße 755.
Anthracen 1295; elektrolytische Oxydation des 1293; Synthesen 1269; Übergang in Dianthracen 163.
Anthracenfarbstoffe, neue 1703.
Anthracenreihe, Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffsulfosäuren der 1706; Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbkörper der 1705; Darstellung von Farbstoffen der 1709; Darstellung von blauen halogenhaltigen und von blauen stickstoffhaltigen Farbstoffen der 1705; Darstellung von Farbkörpern der 1706; Darstellung von sauerfärbenden Farbstoffen der 1706; elektrochemische Reduktion einiger Nitrokörper der 1346; Farbstoffe derselben, wasserlösliche, grüne 1704.
Anthrachinon, Einführung von Hydroxylgruppen in dasselbe oder dessen nicht hydroxylierte Derivate 1702; Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf und das Dihydrür vom symmetrischen γ-dihydroxylierten Anthracen 1693; Kondensation mit Phenolen 1693; β-Substitutionsprodukte des 1694.
Anthrachinonderivate, Darstellung stickstoffhaltiger 1701.
Anthrachinonreihe, Darstellung von Oxazinderivaten der 1706; Diazoniumsalze der 1701; Nitramine der 1696, 1698; Verfahren zur Abspaltung der an den Stickstoff gebundenen Nitrogruppe (n) aus Nitraminen der 1698.
Anthrachinonsulfosäure 1695; Geschichte und Darstellung der 1696; Kondensationsprodukte derselben und primärer aromatischer Amine 1705.
Anthrachrysondialkyläther 1706.
Anthranil, Einwirkung von Dimethylsulfat auf 1547; Konstitution 1547.
Anthranilsäure, Beständigkeit und Derivate der 1546; Bildung aus Anthranilodiessigsäure 1546.
Anthranilsäurealkylester, Darstellung gelbroter, zur Farblackdarstellung geeigneter Monoazofarbstoffe aus 2048.
Anthranilsäure-Methylester, Nachweis und Derivate desselben 1548.
Antifebrin, Nachweis und Reinheit des 1421.
Antikörper, Gewinnung von zur Erzeugung derselben verwendbaren Materialien 2081.
Antilab 288.
Antimon 512; Abscheidung aus Schwefelantimon durch metallisches Eisen 523; anodisches Verhalten 252; Bestimmung des als Sulfid 751; Einwirkung der Organomagnesiumlösungen auf die Halogenderivate des 1242; explosives, physikalisch-chemische Studien 523, 524; gelbe Modifikation 526; gewichtsanalytische Bestimmung als Trisulfid und als Tetroxyd 525; Legierungen, tertiäre, mit Zinn 88; Salze desselben mit organischen Säuren 526; und Antimontrisulfid, Mischungen 529; und Arsen, volumetrische Bestimmung beider in Nickelspeise 517; und Zinn, elektrolytische Bestimmung und Trennung aus ihren Sulfosalzlösungen nebst Anhang über die Trisulfidmethode des Antimons 525.
Antimondoppelsalze 527.
Antimonfriktionsmetalle, Darstellung aus Kupfer, Zinn, Blei und Antimon unter Zusatz von Eisen 523.
Antimonpentafluorid 435.
Antimonsulfid, Umwandlungswärme des schwarzen kristallisierten in orangerotes gefälltes Sulfid 528.
Antimonthioglycolsäure 354.
Antimontrisulfid 528; und Antimon, Mischungen 529; Bildungswärme 528.
Antimonwasserstoff, Reagens auf 502; und das gelbe Antimon 526; Zersetzung des 526; Zersetzung desselben als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion 326, 327.
Antipyrin, Anwendung in der Analyse 1916.
Antiricin 288.
Antiseptica, Darstellung von Lösungen schwer löslicher 1093; Prüfung von 2112.
Antitoxine 287.
Apfelsinensaft, Untersuchung des 2155.
Apparate 385.
Appreturen, Analyse von 1809.
Aprikosen, getrocknete, Untersuchung der 2155.

Arabinose, Einwirkung von Kalkhydrat auf 1127; optisch-aktive, Ausscheidung bei einem Fall von Pentosurie 1210.

Arginase 2134.

Argon, Anwendung des Calciums zur Bereitung desselben 468; Anwesenheit desselben in dem Gase der Fumarolen von Guadeloupe 468; Bestimmung in atmosphärischer Luft 468; Darstellung des 468; Diffusion mit Helium 27; spektralanalytischer Nachweis in der atmosphärischen Luft 468; Unregelmäßigkeiten des Atomgewichts 20.

Argongruppe 467.

Arnisterin, ein Phytosterin von Arnica montana 1514.

Aromatische Basen, Salzbildung der mit Dicarbonsäuren 1367.

Aromatische Reihe 1253.

Aromatische Säuren, kryoskopische Untersuchungen bei Lösungen derselben in Phenol 60.

Aromatische Verbindungen aus der hydroaromatischen Reihe 1314; Einwirkung auf dieselben von Ammoniumnitrit und -nitrat bzw. nascierendem Stickstoff und Stickoxydul 1264.

Arsen 512; Apparat zur Bestimmung 400; Bericht der Kommission für Vergiftung durch dasselbe 519; Bestimmung desselben in Schwefelsäure 517; Bestimmung geringer Mengen in Tapeten und Stoffen 518; biologischer Nachweis 2159; Darstellung des gelben 512; Destillationskolben zur Bestimmung des 515; Einwirkung der Organomagnesiumlösungen auf die Halogenderivate des 1242; Einwirkung von Ammoniakgas auf sein Trichlorid, Tribromid und Trijodid 520; elektrolytische Bestimmung 516, 517; Erkennung von minimalen As-Anflügen und eine Abänderung des Marshschen Apparates 514; indirekte Bestimmung 515; Legierungen mit Kupfer 89; Malzverunreinigung durch dasselbe, wenn Schwefel während des Darrens verwendet wird 520; Nachweis im Rohglycerin der Seifenfabrikation 519; Nachweis in der Asche feuerbestatteter Leichen 520; Nachweis in Nährstoffen 519; Nachweis kleiner Mengen 519; Nachweis kleinster Mengen 513; normaler, beim Menschen, Ursprung von Nährstoffen mit 513; Trennung desselben durch Destillation in Chlorwasserstoff 514; Trennung desselben von anderen Elementen 515; Vorkommen in den normalen Geweben u. biologische Untersuchung darüber 2159; Wasserstoffentwickelung beim Nachweis nach Marsh 513; und Antimon, volumetrische Bestimmung beider in Nickelspeise 517; und Phosphor, Bestimmung in organischen Verbindungen 818.

Arsenamid 520.

Arsenate, Bildung aus arseniger Säure und Metallsuperoxyden 522.

Arsenige Säure, Einwirkung auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd 98.

Arsenigsäureanhydrid, jodometrische Bestimmung kleiner Mengen von 521.

Arsenimid 520.

Arsennitrid 521.

Arsenpentachlorid, Nichtexistenz des 521.

Arsenthioglycolsäure 354.

Arsenverbindungen 1242.

Arsenwasserstoff, Reagens auf 502.

Artemisia herba alba, ätherisches Öl von 1762.

Artemisinderivat, Spaltungsprodukte 1836.

Arylmagnesiumhalogenide, Einwirkung auf Dicarbonsäuren 2071.

Arylparaffine, Reduktion der arylierten Äthylene zu 1290.

Arylzinnverbindungen, Darstellung 1247.

Arzneimittel, Identitätsnachweis organischer, gestützt auf die Immediatanalyse 1839.

Asaron, Derivate des 1480.

Asbestcement 581.

Aschenanalyse 819.

Asparagin, Löslichkeit 271.

Asparagine, Dichte der 1204.

Asparaginsäure, Löslichkeit 271; Polypeptide und Amide der 1184.

Asphalt, Analyse 832.

Asphalte, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen 831; Untersuchung und Unterscheidung 831.

Assimilationsvorgänge 553, 2142.

Assoziation gelöster Stoffe 63.

Astrakanit 282.

Atmung der Hefe 2119.

Atmungsapparat zur Selbstrettung aus dem Bereiche irrespirabler Gase 389.

Atom, neue Auffassung 9; Veränderungen des Volumens 41.

Atome, Raum derselben 13; Valenz der 17.

Atomgewichte, ganzzahlige 20; von Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff und wahrscheinlicher Wert eines Atomverhältnisses 25; Unregelmäßigkeiten der bei Beryllium, Argon und Tellur 20.

ıgewichtstabelle, internationale 19.
ıgruppen, Bestimmung der organiıen 818.
ıtheorie 1.
ıvolumen, Beziehung zu den Serienəktren 21.
pin 1840.
ıbin 1829.
ɔjodid, Darstellung des durch Einrkung von Jod auf Gold 792.
lockung von Suspensionen bzw. Kolden und die Bakterienagglutination 2.
lockungserscheinungen, Beziehunn zur Bakterienagglutination 113.
;rocknen von Flaschen, Apparat zum 6.
ɔkatalyse in heterogenen Systemen 7.
ɔlysator 397.
ɔlyse tierischer Organe 2094.
ɔxydation 314; der Cerosalze 412, 3; des Thiophenols 414; kritische udien über die Vorgänge der 411.
ıderivate, Darstellung 2025.
ıe von β-Ketonsäureestern 1908.
ıctone aus Furfurol bzw. Salicyldehyd und Hippursäure 1529; aus mtaldehyd bzw. Cuminol und Hipırsäure 1529; Bildung von bei der ɔndensation von m-Oxybenzaldehyd ;w. Anisaldehyd und Hippursäure 30; und ihre Umwandlungsprodukte 28.
farbstoff, Darstellung aus p-Amidoonoalkylanilinen 2048; Darstellung ıs Anthranilsäure und p-Kresol 2048; arstellung eines beim Nachchromien blau werdenden, eines besonders r die Farblackbereitung geeigneten ·ten, eines nachchromierbaren hwarzen, eines nachchromierbaren r Wolle 2048; Darstellung eines gelın für die Bereitung von Farblacken ;eigneten 2049; Darstellung eines oletten aus 3-Chlor-4-nitroanilin und hromotropsäure 2049; Darstellung nes zur Farblackdarstellung geeigəten 2051.
farbstoffe aus 2,2-Dinaphtol 2035; arstellung aus α-Amidoanthrachinoən 2049; Darstellung beizenfärbenər 2051; Darstellung blauer aus iamidokresoläthern 2050; Darstelıng brauner beizenziehender, sowie elber zur Bereitung von Farblacken eeigneten 2050; Darstellung blauer ıs Diamidochlorphenoläthern 2051; arstellung echter unlöslicher rotrauner auf der Faser 2054; Darellung gelbroter zur Farblackarstellung geeigneter aus Anthranilsäurealkylestern 2048; Darstellung nachchromierbarer aus Acidyl-p-amidophenolen 2049; Darstellung nachchromierbarer für Wolle 2049; Darstellung von solchen, die einen Pseudoazimidobenzolrest enthalten 2051; Darstellung von substantiven aus Acet-p-amidophenyloxynaphtylharnstoffmonosulfosäure 2050; Darstellung von zur Darstellung von Farblacken geeigneten aus 2,3-Oxynaphtoësäure 2047; Darstellung Wolle blau färbender auf Zusatz von Kupfersalzen 2047; elektrolytische Darstellung von 2039; natürliche Systematik der 2040.
Azoverbindungen 2037; Anlagerung von Säuren an bei tiefer Temperatur 1262; Reduktion der Nitroderivate in alkalischer Lösung 2046; Reduktion von Acetalen und Nitrobenzoësäuren 2045.
Azoxyanisol, molekulare Schmelzpunktserniedrigung von p- 2039.
Azoxybenzol, Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 2038.

Bacillus typhi abdominalis, biologisch-chemische Untersuchungen des 2141.
Bärenfett, Analyse 1029.
Bakterien 2140.
Bakterienagglutination durch Gelatine, Mechanismus der 2079.
Bakterientötende Stoffe, aus Bakterienflüssigkeitskulturen dargestellte. Gewinnung derselben aus ihren Lösungen in festem, haltbarem Zustande 2141.
Barytcemente 580.
Barytsalze, Darstellung 652.
Baryum 650; Gasometrische Bestimmungsmethode 382; und Kalium, Löslichkeit von Nitraten und Chloriden in Gemischen beider 283; und Quecksilber, Löslichkeit ihrer Chloride 284.
Baryumbromid, Ausfällung durch Bromwasserstoffsäure 652.
Baryumcarbonat 654; Bestimmung seiner Löslichkeit durch Messung der Leitfähigkeit 269.
Baryumfluobromid 652.
Baryumfluochlorid 652.
Baryumfluojodid 652.
Baryumhydroxyd, Löslichkeit desselben in Gemengen von Wasser und Aceton 272.
Baryumlanthanicowolframat 352.
Baryummanganimanganat 711.
Baryummetalanthanat 612.
Baryumneodymicowolframat 352.
Baryumnickelkaliumnitrit 703.
Baryumnitrat, Zersetzung des in der Hitze 654.

Baryumnitrit 653; Darstellung desselben 277.
Baryumorthoarsenat 522.
Baryumplatincyanür 799; Darstellung 254.
Baryumpraseodymicowolframat 352.
Baryumsilikate 580.
Baryumsulfat, Chlor in dem mittels Chlorbaryum niedergeschlagenen 463; Erhärtungsvorgang des 653.
Baryumsuperoxyd, Reaktionen gegen Titanschwefelsäure 651.
Baryumtitanfluorid 588.
Basen, aromatische Darstellung von Glycerinderivaten der 1376; Salzbildung der mit Dicarbonsäuren 1367; aromatische tertiäre, Reaktion der Säurechloride auf 1400; Letale Konzentration gegen „Paramoecium aurelia“ 55; organische, kondensierende Wirkung von 1613, 1642; Reaktionen für den mikrochemischen Nachweis der 1377; tertiäre, Produkte ihrer Einwirkung auf einige Säurechloride 1953; von Zuckern abstammende 1180; Darstellung organischer aus Pflanzensäften und -extrakten 1202.
Batterie, galvanische, aus Kohle und Zinkplatten nach Art einer Voltaschen Säule aufgebaute 238.
Baumwolle, Beobachtungen an 1166; erhöhtes Anfärben der mercerisierten und dessen Ursachen 1811; Glanz, Färbeeigenschaften und strukturelle Änderungen derselben, die durch Mercerisierungsflüssigkeiten hervorgerufen werden 1812.
Baumwollfarbstoff, Darstellung eines gelben schwefelhaltigen 2009, 2010, 2011.
Baumwollfarbstoffe, Darstellung gelber schwefelhaltiger substantiver 2013.
Baumwollsamen, Gewinnung von Eiweiß aus Preßrückständen der 2091.
Bauxite 666.
Becquerelstrahlen, Färbungen durch dieselben, Anwendung in der Kristallographie und zur kolorimetrischen Bestimmung der Radioaktivität 189.
Beizen in der Seidenfärberei 1808; mit seltenen Erden 1809.
Beizenfarbstoffe, neue Beziehungen zu ihren Befestigungsmitteln auf der Faser 1806.
Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung 1809.
Beleuchtungskörper 137.
Benzaldehyd, Darstellung von Sulfosäuren desselben aus Toluolsulfosäuren 1620; Einwirkung von Oxalessigsäureäther in Gegenwart von primären Aminen 1615; Kondensation zu Benzoin 323; Kondensationsprodukte mit Ketonen 1637.
Benzamid, kristallographische Untersuchungen 2062.
Benzamidosulfonsäure 1526.
Benzidin, Umlagerung desselben 324.
Benzidine, chinoide Derivate der 1425.
Benzidinumlagerung 2055.
Benzilsäure, Esterifizierung der 1582; Kondensation mit Phenolen 1582.
Benzimidazole, Gewinnung aus den Dinitrodiphenylaminen 1933; und deren Farbstoffderivate 1935; und Oxydationsprodukte von Orthodiaminen 1934.
Benzimidazolgruppe 1928.
Benzin, Selbstentzündung im pharmaceutischen Laboratorium 822.
Benzinbrände 821.
Benzochinon, Additionsprodukte, die sich von ihm ableiten 1686.
Benzoësäure, Chlorierung der 1543; Prüfung auf Zimtsäure 1524.
Benzoësäuren, diorthosubstituierte, Bildung von Salzen aus denselben mit organischen Basen 1521.
Benzoin, Reaktionen des 1655.
Benzol, Dampfdrucke mit Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol 36; Darstellung des und seiner Homologen aus russischer Naphta nach dem Verfahren von Nikiforoff 1270; Gleichgewicht mit Essigsäure und Wasser 292; gleichzeitige Bildung von isomeren Substitutionsprodukten des 1324; Reaktion mit Aluminium und Quecksilberchlorid 1274; Ringsystem des 1259, 1260; Zersetzung bei hohen Temperaturen 1274.
Benzolamidophenylamine, Darstellung aus Amidoazobenzol 2040.
Benzolazonaphtol 484.
Benzoldampf, Bestimmung im Leuchtgas 820.
Benzolderivate, molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren 1257; und Radiumstrahlen 1261.
Benzolkern, Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 1254; Substitution im 1258.
Benzolkohlenwasserstoffe, Synthese durch Reduktion sauerstoffhaltiger Reste 1271; optisch-aktive 1284.
Benzolreihe, elektrolytische Oxydation der Kohlenwasserstoffe der 1273.
Benzolsulfonsäurechlorid, Beckmannsche Umlagerung durch dasselbe bei Gegenwart von Alkali oder Pyridin 1674.
Benzonaphtol, Prüfung des 1459.

Benzophenon, Nitrohalogenderivate von 1652; Siedepunkte bei verschiedenem Druck, bestimmt mit dem Wasserstoffthermometer 45; Siedepunktsbestimmung unter verschiedenem Druck mit Hilfe des Wasserstoffthermometers 1258.
Benzophenonchlorid, Einwirkung von Natriummethylat und seinen Homologen auf 1329, 1487.
Benzophenonoxim, Einwirkung von Phosphorpentasulfid 1652.
Benzopyranole, 3-alkylsubstituierte 1968.
Benzopyrazolgruppe 1907.
Benzoxazol, Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Derivaten des 1936.
Benzoylacenaphten 1669.
Benzoylaceton, Einwirkung des Dicyans 1192.
Benzoylalaninazid, Verkettung von α-Alanin und Glycin durch 1535.
Benzoylameisensäurementhylester, Reduktion von, Einwirkung von Magnesiumalkylhalogeniden 1571.
Benzoylamidonaphtolsulfosäure, Darstellung substantiver Disazofarbstoffe aus 2053.
Benzoylaminodibenzoylbenzol, Bildung aus Dibenzoylaminobenzophenon 1683.
Benzoylaminomethylbenzophenone, isomere Bildung aus der Umwandlung der Dibenzoyltoluidine 1654.
Benzoylarbutin, Darstellung 1835.
Benzoylbenzoësäure 1583.
Benzoylbrenztraubensäureester und Derivate 1593.
Benzoylessigester, Einwirkung des Dicyans 1192; Einwirkung von Epichlorhydrin und Epibromhydrin auf die Natriumverbindungen derselben 1578.
Benzoylfluoren 1669.
Benzoylpentaglycylamidoessigsäure 1542.
Benzoyltrimethacetylstyrol 1681.
Benzpinakon und Benzpinakolin 1514.
Benzylidenacetophenon, Addition von Cyanwasserstoff an 1660.
Benzylidenanilin, Additionsprodukte mit Acetessigester und Methylacetessigester 1379; Kondensation mit Phenolen und aromatischen Aminen 1379; Verhalten magnesiumorganischer Verbindungen zu 1378.
Benzylidenchlorid, Einwirkung von Natriummethylat und seinen Homologen auf 1329, 1487.
Benzylimide der Äpfelsäure 1207.
Benzylmalamidsäuren, optisch-isomere 1205.
Benzylmalimide von Giustiniani 1206.
Benzylphenylhydrazin, Einwirkung auf Zucker 1129; αα- 2055.
Benzylpyridine, Kondensation von Formaldehyd mit α- und γ- 1987.
Benzylsulfosäuren, Darstellung von chlorierten 1351.
Bergamottöl 1762.
Berlinerblau, Bestimmung 561.
Bernsteinsäure, Darstellung aus Petroläther 980; Kondensation mit Cochenillesäure 1610; Kondensation mit Zimtaldehyd 996; Kondensation mit Valerolacton 1000; Löslichkeit desselben in Gemengen von Wasser und Aceton 272; Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
Bernsteinsäuren, saure Ester der methylsubstituierten 983.
Beryll, Zusammensetzung desselben 637.
Beryllium 632; Reinabscheidung des aus einem Gemenge mit Aluminium und Eisen 632; Revision seines Atomgewichts 633; Unregelmäßigkeiten des Atomgewichts 20; Wertigkeit und Atomgewicht des 633.
Berylliumacetat 633; basisches 634.
Berylliumacetonylacetonat 634.
Berylliumchlorid, Bildungswärme des 636.
Berylliumhydroxyd 634; Darstellung von reinem 635.
Berylliumoxyd 636.
Berylliumsulfatanhydrid 636.
Berylliumsulfatdihydrat 636.
Berylliumsulfattetrahydrat 636.
Berylliumverbindungen 634, 635.
Berzelium, Bestandteil des Thoriums 590.
Betaïn, Gewinnung aus den Abfalllaugen von Melasse von der Melasseentzuckerung mittels Strontian 1185.
Betaïne, aromatische 1549; Verhalten gegen Natriumamalgam 1550.
Betaïnperjodid und Bestimmung des Betaïns durch eine Lösung von Jod in Jodkalium 1185.
Beugungsgitter, Bildung durch Belichtung von Leimchromat, Kieselsäure, Eiweiß 105.
Bewertung von Erzen und Hüttenprodukten, Einigung betreffend die anzuwendenden Methoden 358.
Bezugselektrode 235.
Bichromat, Gleichgewicht mit Chromat und Chromsäure 302.
Bienenwachs, Analyse 1061; Bestimmung der Verseifungszahl nach Hübl 1078.
Bier 881; Behandlung desselben nach der Vollendung der ersten Gärung 881; Darstellung dunkeln mittels ent-

hülsten Farbmalzes 881; Filtration 882; Kohlensäure im 883; Kohlensäurebindung, Viskosität und Schaumhaltigkeit 883; Oberflächeneinflüsse bei der Bereitung 107; Färbung durch Zinn 882; Verhalten zu Metallen 882.
Bierwürze, Gewinnung aus Maische, die aus in Mehl und Hülsen zerlegtem Malz und unter getrennter Einmaischung beider Bestandteile hergestellt ist 881; Hilfstabellen zur raschen Berechnung ihres ursprünglichen Extraktgehaltes 883.
Bildungsenergien, freie 122; einiger technich wichtigen Reaktionen 121, 122.
Binäre Gemische, Theorie der Sättigungserscheinungen 48.
Binäre Schmelzen, Kristallisationsgeschwindigkeit von 84.
Bindegewebsmucoide, Verdaulichkeit in Pepsinsalzsäure 2105.
Biochemie, Anwendung der Theorie der Lösungen 52.
Bioelektrizität 226.
Biologie, Anwendung physikalisch-chemischer Methoden für dieselbe 330.
Biphenyl, Derivate des 1692.
Biphenylendiphenylmethan, Derivate des 1307.
Bisdiazoacetessigester 1240.
Bisdiphenylbutadiën, Konstitution des 1298.
Bismethylpyrazolon, Curtiussches 1915.
Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan 1309.
Bittersalz und Schönit, Untersuchung an Gemischen beider 639.
Bitterstoffe 1828, 1835.
Blaubestimmung im Rohcyan 561.
Blauholz, Darstellung eines Kondensationsproduktes aus dem Farbstoff desselben und Formaldehyd 1803.
Blausäure, Addition an ungesättigte Verbindungen 805; Bildung bei der Oxydation von Eiweißkörpern 2076; Darstellung von aus Ferrocyaniden 560; Oxydation von 556; Toxikologischer Nachweis von 559, 1231.
Blei 747; Atomgewichte 20; Bestimmung des als Sulfid 751; Bestimmung desselben in Form von Bleichlorid 749; Charakteristik desselben 196; Elektrolytische Reinigung von 748; Gewinnung aus seinen Sulfiden 747; Gewinnung aus Salzschmelzen 747; Komplexbildung seiner Salze mit Natriumthiosulfat 348; Nachweis von in irdenem, glasiertem Geschirr 751; volumetrische Bestimmung 750.
Bleiacetat 758.
Blei-Aluminiumlegierungen 753.
Bleicarbonat 756.
Bleicherei 1796.
Bleichlorid, Bestimmung des Bleis 749; Wirkung von Schwefelsäure auf dasselbe 300.
Bleidisilikat 758.
Bleidoppelsalze 758.
Bleifarben, Rohstoffe zu ihrer Darstellung und Analyse und Betriebskontrolle 754.
Bleiglanz, Gewinnung des Bleis aus 747.
Bleiglasuren, Darstellung solcher von geringer Löslichkeit 758.
Bleihaltige Glasur 751.
Bleihydroxyd 754.
Bleimineralien, Analyse 751.
Blei und Wolfram, Darstellung von massiven Körpern aus einer Mischung beider 753.
Blei- und Quecksilberverbindungen, Darstellung organischer 2074.
Bleikammerprozeß. Theorie desselben 457, 458.
Bleinitrat, Dissoziation des 756; Zersetzung desselben 300.
Bleiorthoarsenat 522.
Bleioxyd, Verflüchtigung des aus Bleiglasuren 756.
Bleiperoxyd, elektrolytisches, Einfluß der physikalischen Beschaffenheit der Anode auf die Zusammensetzung des 754.
Bleirhodanidpyridin 351.
Bleisalze 756; basische 755.
Bleisalzlösungen, lichtempfindliche 163.
Bleiseifen 1025.
Bleisilikate 571.
Bleisuperoxyd 754; Fehlerquellen bei der Bestimmung seines elektrischen Widerstandes 207.
Bleitürme, Temperaturregelung 459.
Bleiweiß 754.
Blei-Zinnlegierungen, Angreifbarkeit durch verdünnte Säuren 753; Konstitution und chemisches Gleichgewicht bei Gegenwart ihrer Salzlösungen 752.
Blondlotstrahlen, Anwendung derselben in der Chemie 152.
Blumengerüche, Darstellung künstlicher 1723; Darstellung synthetischer 1746.
Blut 2092; Alkalescenzbestimmung 2102; Bestimmung seiner Basizität 2102; Darstellung von Serum für den Nachweis bestimmter Arten des 2081; Ferricyanidmethode zur Bestimmung des Sauerstoffes im ohne Blutgaspumpe 2101; Gerinnung des 2100; Geschichte und Ausführung des mikroskopischen Nachweises nach L. Teichmann 2097; Guajakreaktion des 332; Hydroxylionen des 2101; kolorimetrische Eisenbestimmung 2102; physi-

kalisches Verhalten von Chloroform im 2101; Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegen dasselbe mit Berücksichtigung des Nachweises 2101; Verbindungen in demselben, die mit Naphtalinsulfochlorid reagieren 2103; Vorkommen von Albumosen im 2103; Vorkommen von freiem Glycerin im normalen 2102.
Blutfarbstoff, Formel des Hämins 2099; Sauerstoffaufnahme des 2096; Sauerstoffaufnahme des genuinen 306.
Blutfarbstoffe 2095; neues Reagens zum Nachweis derselben oder ihrer Zersetzungsprodukte 2098.
Blutgerinnung, Darstellung eines dieselbe aufhebenden Bestandteils des Blutegels 2133.
Blutkörperchen, Ionenpermeabilität bei 2100.
Blutplasma, Gehalt des an Serumalbumin, Serumglobulin und Fibrinogen 2103.
Blutserum 2080; antitryptische Wirkung des normalen 2138; Labwirkung des 2133.
Blutserumdiastasen und Antidiastasen 2126.
Boden, Bestimmung von organischem Kohlenstoff im 574; organische Verbindungen der Phosphorsäure im 574.
Bodenacidität, Bestimmung der 2146.
Bodenanalyse 573; mechanische und die Zusammensetzung der daraus erhaltenen Fraktionen 573.
Bogenspektrum 128.
Boldoöl, ätherisches 1762.
Bombay-Macis, Nachweis des im Macispulver 2155.
Bor 604, 654; Darstellung von in kristallinischer Form 566.
Borax, anormal zusammengesetzter 655; Verhalten des zu Kohlensäure 655.
Borbromür, Einwirkung von Ammoniak auf 659.
Borcarbid 659.
Borfluorid, Reindarstellung desselben und einige physikalische Konstanten 658.
Borhaltiges Schleifmittel, Darstellung 659.
Bormangan, Darstellung eines neuen 712.
Borneol, isomeres des 1716.
Bornylallyläther, Drehungsvermögen 145.
Bornylcarbimid 1715.
Borsäure, Bestimmung der 656; Bestimmung derselben in einem Gemisch mit Borax 657; Bestimmung in Borsilikaten 657; Bestimmung, rasche, im Borax 657; Bestimmung in Nahrungsmitteln 657; Bestimmung der in Apfelwein und Früchten 658; Einwirkung der auf Alkaliperoxyde und Bildung von Perboraten 658; Löslichkeit derselben in Gemengen von Wasser und Aceton 272; Schnellbestimmung in Borax 656.
Borsäureanhydrid, Schmelzpunkte der Mischungen mit alkalischen Erden 83; und Borate, Grenzen der Mischbarkeit beider im Schmelzfluß 654.
Borylphosphat 656.
Branntwein 878; Bestimmung des Terpentinöls in mit demselben denaturiertem 880; Nachweis von denaturiertem in pharmaceutischen Präparaten 881.
Brasileïn, Produkte der reduzierenden Acetylierung des 1802.
Brasilin und Hämatoxylin 1801.
Braugerste, Bewertung nach der Analyse 2151.
Braunkohle 540.
Braunkohlen, Darstellung von Koksbriketts aus denselben 542.
Braunkohlenbriketts, Darstellung aus dem Staub von böhmischer Braunkohle unter Verwendung organischer Abfallstoffe als Bindemittel 542.
Braunkohlenteer 1313; Pyridinbasen im 1313.
Brauverfahren für in Gries, Mehl und Hülsen zerlegtes Malz 881.
Brechung 126.
Brechungsindex der Elemente 139; eines Elektrolyten, Änderung während der Elektrolyse 140; von Lösungen 140, 141.
Brechungsvermögen gelöster Körper, Näherungsgesetze derselben 141.
Brenneraufsatz 390.
Brennstoffe, mineralische, Analyse derselben 544.
Brenzcatechin, Homologe des 1467.
Brenzschleimsäurechlorid als Acylierungsmittel 1870.
Brenztraubensäure, Einwirkung der Salzsäure auf 955; Kondensation mit Hippursäure 1531; Umwandlungen ihrer Salze 954; unter den Spaltungsprodukten der Proteïnstoffe 2085.
Brom, Eintritt des Buddeeffekts 162; Einwirkung auf Acetaldehyd in wässeriger Lösung 314; elektrolytisches Leitvermögen seiner Lösungen 215; qualitativer Nachweis 442.
Bromalkalien, Elektrolyse derselben und Einwirkung von Brom auf Alkali 444.
Bromanilin 262.
Bromaquodiäthylendiaminchrombromid 721.
Bromate, Anwendung von Eisensulfat bei der Bestimmung derselben 443;

Bestimmung 449; quantitative Bestimmung mittels Kaliumpersulfat in Gegenwart organischer Substanzen 448.
Brombernsteinsäure, Produkte der Zersetzung derselben und ihrer Salze in wässeriger Lösung 981.
Brombernsteinsäuren und ihre Ester, Einwirkung des Pyridins, Chinolins und Chinaldins auf 982.
Brombuttersäure, β- 915.
Bromcampher, Gleichgewichte mit Chlorcampher 95, 96.
Bromcumalinsäureester, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1949.
Bromcyan und Hydroxylamin 1415.
Bromdinitrobenzol, Reaktion auf Glycocoll 1394.
Bromindigo, Darstellung 1903.
Bromjodbenzol, Derivate mit mehrwertigem Jod 1332.
Bromlecithin, Darstellung 895.
Bromnitromalonsäureester 979.
Bromöle, Darstellung trockener pulverförmiger 1062.
Bromoform, elektrolytische Darstellung 845.
Bromphenanthrenchinon und Derivate 1710, 1711.
Bromphenetol, Einwirkung von Magnesium und magnesiumorganischen Verbindungen auf 1437.
Brompivalinsäure und ihre Derivate 917.
Brompropionsäurebenzylanilid, α-, Umsetzungen des 1402.
Bromruthenate 793.
Bromsäureester, Einwirkung von Kaliumnitrit auf 1871.
Bromsalze, Prüfung 444.
Bromschwefel 453.
Bromsilber, zentrifugiertes für Bromsilberemulsionen 176.
Bromtetrahydronaphtylamin 1355.
Bromtoluol, Gleichgewichtskurven mit Dibrombenzol 286.
Bromwasserstoff, Dissoziation 326.
Brot, Bestimmung der Feuchtigkeit im 2150.
Brunnenwasser, Auftreten von Manganausscheidungen 433; Enteisenungsanlage 419; Unzulässigkeit der Seifentitration stark eisenhaltiger 429; Vorkommen von Crenothrix polyspora 433.
Brucin, Einwirkung von Chlor auf dasselbe in Eisessiglösung 1869; Reaktionen 1866, 1868.
Buddeeffekt in bezug auf Brom 162.
Büffelmilch 1048.
Büretten mit angeschmolzenem Trichter 379; zum Einstellen von Normallösungen; zum automatischen Füllen und Ablaufen bis zum Nullpunkt 378.
Bürettengestelle 379.
Bürettenhahn 379.
Bürettenverschluß als Ersatz des Quetschhahnes 379.
Büretten, Zweiweghahn- 379.
Bunsenbrenner und Verbrennungsapparat ohne städtisches Gas 390.
Bunsenventil aus Glas 397.
Butadiëndicarbonsäuren 1600; Bildung stereoisomerer Butandicarbonsäuren bei der Reduktion von 1604; farbige Anhydride der und ihr Verhalten gegen Licht und Wärme 1601.
Butandicarbonsäuren, Bildung stereoisomerer bei der Reduktion von Butadiëndicarbonsäuren 1604.
Butter, Analyse der 1030; Absorptionsprozeß zur Bereitung der 1049; Bestimmung und Nachweis von Kokosfett 1053, 1055; Einfluß der Herstellung, Verpackung und des Kochsalzgehaltes auf ihre Haltbarkeit, besonders beim Versand in die Tropen 1049; Fettbestimmung 1052; Fluornatrium als Konservierungsmittel 1051; mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren holländischer 1054; Nachweis der Verfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe 1056; Nachweis ihrer Verfälschung durch Kokosöl 1055; Nachweis von Fluoriden und anderen antiseptischen Mitteln 1051; Unterscheidung natürlicher und künstlicher 1050.
Butterfett, gegenseitige Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Kriterien bei der Analyse des 1050.
Buttersäureäthylester, Ionenwirkung bei der Hydrolyse desselben durch wässerigen Pankreasextrakt 334.
Butylamin, rechtsdrehendes sekundäres 1174.
Butylbenzole 1275.
Butylthioharnstoffe, alkylierte d- 1198.
Butyrometer, Flach- und Konvex- 1043.
Butyrylessigester, Homologe des 965.

Cadmium 732; Änderungen in der Zusammensetzung einiger Ferrocyanide desselben und des Zinks nach der Fällung 563; Atomgewicht 20; Darstellung galvanischer Überzüge aus 744; Komplexbildung seiner Salze mit Natriumthiosulfat 348; Legierung mit Silber 89; Nachweis in Silberwaren 782; Pyridinkomplexe 349; Satelliten im Spektrum des 744; -Cell, Bericht des Committee on the 236.
Cadmiumarsenid 744.
Cadmiumbromid, spezifisches Gewicht 744.

dmiumchlorid, spezifisches Gewicht 744.
dmiumdestillationsmuffel 737.
dmiumelektrode 234.
dmiumelement, Polarisation desselben 241.
dmiumnitratpyridin 351.
dmiumnormalelemente 236.
dmiumrhodaniddipyridin 352.
dmiumthioglycolsaures Baryum 353.
mpferol, Synthese 1966.
sium 626.
siumammonium 631.
siumchlorid, Löslichkeitskurve in Wasser 284.
siumchlormolybdänat 726.
siumdoppelsalze, Kristallographie der 629.
siumuranylnitrat 629.
lcium 640; elektrolytische Darstellung des auf feuerflüssigem Wege in kompakter, insbesondere Stangenform 640; elektrolytische Gewinnung aus Calciumchlorid 640; gasometrische Bestimmungsmethode 382; gewichtsanalytische Bestimmung 642; metallisches 641; Trennung von Magnesium 643.
lciumaluminat 579, 667.
lciumcarbid, Anwendung des als Explosionsmittel bei den Sprengarbeiten 649; Bildungsweise 648, 649; Phosphorbestimmung im 650; Schwefelbestimmung im 650.
lciumcarbonat und Alkalicarbonat, Zersetzung eines Gemenges beider unter dem Einfluß der Hitze und des Vakuums 619.
lciumcyanamid, Darstellung 558.
lciumfluobromid 652.
lciumfluochlorid 652.
lciumfluojodid 652.
lciumhydrosilikat 585.
lciumlösungen, Wirkung der Seife auf 428.
lciumnickelkaliumnitrit 703.
lciumnitrit 653.
lciumoxalat, Abscheidung desselben gemeinsam mit Magnesiumoxalat 643; Umwandlung in das Sulfat 642.
lciumoxyd, Bestimmung und Trennung des bei Gegenwart von Phosphorsäure 643.
lciumphosphat 643.
lciumphosphate, Einwirkung von Wasser auf 648.
lciumsulfat, Löslichkeit des in Lösungen von Nitraten 647; Löslichkeit in wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat 283; Reaktionsfähigkeit desselben in kolloidalen Medien 109.
Calciumsulfid, phosphorescierendes, Wirkung der Strahlen desselben auf die Milchsäuregärung 155.
Calciumtrisulfoxyarsenat 523.
Calorimetertypen, Vergleichung einiger 122.
Calorimetrische Bestimmungen, Bemerkung zu einer neuen Serie 125; Bombe, Anwendung zur Bestimmung des calorimetrischen Effektes von Hochofengasen 126.
Camphanreihe 1749; Studien in der 1732.
Camphen, Darstellung von chlorfreiem, festem 1748; Oxydation des 1748.
Campher, Anwendung der Xanthogenreaktion 1718; Gleichgewicht zwischen normalen u. Pseudonitroderivaten des 1733; Konstitution des 1730; Untersuchungen in der Gruppe des 1730.
Campherarten 1712.
Campherderivate, Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf 1737; physiologisches Verhalten einiger 1741.
Camphergruppe, Metallorganische Synthesen in der 1737.
Campherphoron 1727; Spaltung des 1728.
Camphocarbonsäure, physikochemische Untersuchungen derselben, ihrer Salze, Ester und Estersalze 1739, 1740.
Camphocarbonsäureester 297.
Campholenderivate 1716, 1717.
Campholenol 1716.
Campholytsäure, α-, racemische, Derivate derselben und der racemischen α-Campholensäure 931.
Cantharidin 1836; Bestimmung in den Canthariden 1836.
Cappernrutin 1833.
Caproylessigester, Homologe des 966.
Caproylthiocarbamid 1412.
Carbamidderivate, aromatische 1415.
Carbazolgruppe 1887.
Carbazole 1904, 1906.
Carbide, Darstellung derselben und der Acetylenverbindungen durch Einwirkung von Acetylen auf die Alkali- und Erdalkalihydrüre 619.
Carbimide, optisch-aktive 1715.
Carbinolbasen, Umlagerung echter Farbbasen in 1496.
Carbonathärte 428.
Carbonophosphate 504.
Carbonsäureester, aromatische, Darstellung von Sulfaminsäuren der 1364.
Carbonsäuren, Einwirkung von Nitrilen auf 1194; elektrolytische Reduktion derselben und ihrer Ester in schwefelsaurer Lösung 943; Esterifizierung mit Dimethylsulfat 902; Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer 899.

Carbonylferrocyaneisen als Reinigungsmasse 561.
Carbonylferrocyankalium 561.
Carbonylgruppe, Einwirkung von Halogenen auf die sie enthaltenden Verbindungen 1101; in organischen Verbindungen, Addition von Jod und Kaliumjodid an 1517.
Carboxyglutarsäureäthylester, Einwirkung von Bromcarboxyglutarsäureäthylester auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester 1008.
Carolinium, Bestandteil des Thoriums 590.
Carosche Überschwefelsäure, Einwirkung von kolloidalem Platin auf Gemische mit Hydroperoxyd 464.
Caricari-Elemi 1788.
Carvacrol, Umwandlung von Carvon und in Eucarvon 1641.
Carvon, Anlagerung von Acetessigester an 1641; Umwandlung in Carvacrol 1641.
Carvone, Autoxydationsprodukte derselben 1112.
Cassieblütenöl, Darstellung von künstlichem 1763.
Castilloa elastica, Milchsaft von und Ursache der Koagulation desselben 1775, 1776.
Cellose 1149.
Cellotropin 1835.
Celluloid, Herstellung von unentzündlichem bzw. schwer entzündlichem 1168; Löslichkeit des 1168; Vorbereitung des für die Bemalung 1168.
Cellulose, Analyse 1160; Bestimmung in Nahrungsmitteln und Fäces 1162; Darstellung eines alkohollöslichen Acetylderivates der 1168; Konstitution 1160, 1161; optische Aktivität der und ihrer Nitroderivate 1167; Trennung der Wasserstoff- und der Methangärung der 2126; Zersetzung von durch aërobe Mikroorganismen 1162.
Cellulosenitrat, labiles 1165.
Cement, Apparat zur direkten Bestimmung seines spezifischen Gewichts 581; Darstellung 577; Darstellung aus Schlacke 577; Darstellung durch Verwendung von Hochofenschlacke 578; Schnellverfahren zur Bestimmung von Kalk in 583; technische Analyse 581; Zersetzung von durch Grundwasser 580.
Cementit 680.
Cementrotationsofen, thermische Wirksamkeit des 580.
Cementstahl, Darstellung 678.
Cer, vierwertiges, Sulfate des 611; Metalle der Gruppe des 600; Trennung von Thorium mittels m-Nitrobenzoësäure 590.
Cer und Lanthan, Legierungen 602.
Ceramalgame 603.
Cerdioxyd 608.
Cerebron 2164.
Cerinitratsulfat 608.
Cerischwefelsäuren, komplexe, Salze der mit den Elementen der seltenen Erden 610.
Cerisulfat 611.
Ceriterden, Fraktionierung der 612; Reindarstellung derselben mit Hilfe ihrer Alkalidoppelcarbonate 604; Wertigkeit der 607.
Ceritmetalle, Anwendung zur Reduktion von Metalloxyden 603.
Ceriumsulfat 608.
Cer-Magnesium 603.
Ceroacetat 608.
Ceroacetylaceton 607.
Cerocerisulfat 610.
Cerolösungen, alkalische, Sauerstoffabsorption 413.
Cerosalze, Oxydation 412, 413.
Ceroschwefelsäure 606.
Cerosulfathydrate, Stabilität und Löslichkeitsverhältnisse der 609.
Cerosulfatoctohydrat 611.
Cerosulfide 608.
Ceroxycarbid 609.
Ceroxyd 608.
Cersilicid 609.
Cerverbindungen 608.
Cer-Zink 603.
Cer-Zinnlegierungen 609.
Cevadin 1869.
Chamäleonlösungen, Titerbestimmung derselben durch Elektrolyse nach Treadwell und Jodometrie nach Volhard 375.
Chaulmoograsäure, Konstitution der 1065, 1066.
Chaulmoograsamen, Untersuchung des 1064.
Chelidonin 1842.
Chemie, anorganischer Teil, Lehrbuch von Jos. Klein 340.
Chemische Industrie von Mannheim-Ludwigshafen 7.
Chemische Regel, natürliche 349.
Chemische Strahlenbrechung 149.
Chemischer Unterricht 5, 6.
Chemisches Gleichgewicht 273, 287; und Temperaturgefälle 290.
Chemisches Praktikum (Lehrbuch), experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage 354.
Chilisalpeter 629.
Chinaalkaloide, Bromderivate von 1843.
Chinazolin 2022.
Chinhydrone, Konstitution der 1689.

Chinin, Bestimmung des 1845; Darstellung einer leicht löslichen Lösung desselben mit Pilocarpin 1845; Reaktion zum Nachweis des von André 1844.
Chininsulfat, unkristallisierbare Alkaloide in demselben, sowie Reinigungsmethoden, Behandlung der Mutterlaugen und sofortige Bereitung des Chinindichlorhydrats 1843.
Chininchlorhydrat, neutrales 1843.
Chininglycerinphosphate 1844.
Chininsalze 1842.
Chinolin, Synthese nach Skraup und ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden bzw. Salzen der seltenen Erden 1993; Synthese von Derivaten des 1993.
Chinolin- und Pyridinbasen, Verbindung mit gemischten magnesiumorganischen Verbindungen 1974.
Chinolincarbonsäuren, neue Klasse von Farbstoffen aus 2000.
Chinolinchlormolybdänat 726.
Chinolinderivate in ihren Beziehungen zu den Verbandstoffen 1998.
Chinolinfarbstoffe, Darstellung 1993.
Chinolingruppe 1993.
Chinolinsäure, Derivate 2026.
Chinolylacrylsäure und Chinolylpropionsäure 2000.
Chinondiimid 1688.
Chinone 1686; o-, Darstellung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden 1475.
Chinonhydrazone, Beziehungen zu p-Oxyazoverbindungen 2042.
Chinonimine 1688.
Chinonmonosemicarbazone, Konstitution der sogenannten 2042.
Chinonsulfosäure 1687.
Chinophtalon, Geschichte des 1997; Konstitution des und die Alkaliverbindungen desselben und seines Isomeren 1995.
Chinophtalone, Isochinophtalone und Chinophtaline 1996.
Chlor, Bestimmung 464; Bestimmung von Kohlendioxyd neben demselben 441; Darstellung aus Salzsäure und Luft bzw. Sauerstoff 437; flüssiges, spezifische und Verdampfungswärme 437; photochemisch aktives 162, 438; qualitativer Nachweis 442; Temperatureffekt bei der Vereinigung mit Wasserstoff unter dem Einfluß des Lichtes 438; Vereinigung mit Wasserstoff und Abfallsgeschwindigkeit der Aktivität von gasförmigem 308; Vereinigung mit Wasserstoff und Einwirkung der dunkeln Entladung 438.
Chloracetessigester, γ- 957.
Chloral, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 1096; Reaktion zur Unterscheidung von Butylchloral 1096.
Chloralacetonchloroform, Darstellung 1097.
Chloralaminverbindungen 1552, 1553.
Chloralhydrat, Einwirkung von Basen auf 329; Zersetzung durch Natriumhydroxyd und gewisse Salze 1096.
Chloraminophenol, Dinitrophenyläther des 1456.
Chlorammonium, Dissoziation des 473; und Ammoniumsulfat, Schnelltitration derselben 478.
Chlorammonium - Jodammonium, Kristallform 629.
Chloranilin, Affinitätskonstante 296.
Chloraniline, Bildung der 1377.
Chlorate 442; Anwendung von Eisensulfat bei der Bestimmung derselben 443; Bestimmung 449; Bestimmung unter Anwendung von Baryum- und Silberchromat 463; der Alkalien und alkalischen Erden, Elektrolyse mit einer Kupferanode 441; quantitative Bestimmung mittels Kaliumpersulfat in Gegenwart organischer Substanzen 448.
Chlorbrombenzoësäuren, isomere, Drehung ihrer Menthylester 1543.
Chlorcalcium, Elektrolyse des 649.
Chlorcampher, Gleichgewichte mit Bromcampher 95, 96.
Chlorcumalinsäure und ihre Überführung in Derivate des Pyridins 1949.
Chlorodiaquotriamminkobaltsalze 705.
Chlordinitrotoluol 1342.
Chlordioxynaphtalindisulfosäure, Darstellung 1471.
Chloride, Bestimmung im Harn 1208; Darstellung von wasserfreien 347; Prüfung in Gegenwart von Bromiden 443; Verhalten typischer wasserhaltiger beim Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure 439; Umwandlung von Oxyden und wasserstoffhaltigen Salzen in dieselben 347; Zersetzungspunkte einiger 297.
Chlorjodbenzol, m-, Derivate mit mehrwertigem Jod 1331.
Chlorkalk als Brandursache 647; Bestimmung 441; Bildung und Zusammensetzung 646; technischer, Analyse 646.
Chlorkobaltammoniak 700.
Chlormalonaldehyd 1098.
Chlormethylalkyläther, Reaktionen der 887.
Chlormethylxanthine, Darstellung 1227.
Chlormolybdänsäure 726.
Chlornaphtylamin, 1,8-, Darstellung des und seiner Sulfosäuren 1388.

Chlornickelammoniak 700.
Chlornitroamidophenol, Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus 2053.
Chlornitroanilin, Darstellung eines violetten Monoazofarbstoffs aus demselben und aus Chromotropsäure 2049.
Chlornitrobenzaldehyd 1619.
Chloroform, Eigenschaften seiner Lösungen in Wasser, Salzlösung, Serum und Hämoglobin 2100; Einfluß von feuchtem Alkohol und von Chloräthyl auf seinen Siedepunkt 844; elektrolytische Darstellung aus Aceton 844; Gefäß zur Aufbewahrung 844; physikalisches Verhalten im Blute 2101; Schmelzpunkt von festem 808; chlorometrische Methode 441.
Chlorophyll, Beziehung seines Spektrums zu denjenigen lebender grüner Gewebe 1800; der Seide 1800; zur Geschichte seiner chemischen Verwandtschaft mit Blutfarbstoff 1800.
Chloroplatinate und -stannate, Polymorphie in der Reihe der 1169.
Chloroplatinidiamminchlorid 800.
Chlorostannate der Formen $Me^{I}/_{2}SnCl_{6}$ und $Me^{II}SnCl_{6}$ und über Metazinnsäurechlorid 598.
Chloroxybenzaldehyd 1630.
Chlorphenol, Darstellung 1434.
Chlorruthenate 793.
Chlorsäure, Bestimmung 441; Bildung und Zersetzung derselben 310; Einwirkung auf Metalle 440.
Chlortoluole, Oxydation der 1325.
Chlortrinitrotoluol 1342.
Chlorwasserstoff als Urmaß für Titrimetrie 373, 374; Dissoziation 326.
Chlorwasserstoffsäure, Einwirkung von trockener, in wasserfreiem Benzol aufgelöster auf trockenes Zink 316; flüssige, als elektrolytisches Lösungsmittel 214.
Chlorzink 741.
Chlorzinklaugen, Anreicherung von 741.
Cholesterin 1510, 1511; demselben nahestehende Stoffe aus Bresk von Borneo 1512; neue Reaktion auf 1509; Verhalten gegen Licht 1509.
Cholin in pflanzlichen und tierischen Gebilden 1177.
Cholinderivate 1178.
Chrom 713; Bestimmung des im Stahl 692; Doppelfluoride des mit Zink und Kupfer 719; kolorimetrische Bestimmung des 713; optische Reflexionskonstanten und elektromotorischer Zustand bei demselben 248; Stereochemie des 721; Verbindungen des 718.
Chrom und Eisen, oxydimetrische Bestimmung beider nebeneinander 713; Trennung beider mittels geschmolzenen Kaliumnitrats 714.
Chrom-Aluminiumsilicid 670.
Chromat, Gleichgewicht mit Bichromat und Chromsäure 302.
Chromate von Zink und Cadmium 715.
Chromatodipersäure, primäres Ammoniumsalz der 717.
Chromatodipersaures Ammonium 717.
Chrombromid 720.
Chrombromidhydrat, grünes, Fällung von Brom aus demselben durch Silbersalze 719.
Chromchlorid 719; Verbindungen des mit substituierten Ammoniaken 720.
Chromchloridhydrat, grünes, Fällung von Chlor aus demselben durch Silbersalze 719.
Chromeisenstein 713, 716; Umwandlung des in Kaliumchromat 713.
Chromerz, Darstellung feuerfester Gegenstände aus demselben 713.
Chromhydroxyd 346; alkalische Lösung von 715; Verhalten gegen Oxalsäure und andere organische Säuren 722.
Chromiacetat 719.
Chromibromid 719.
Chromichlorid 719; Einwirkung von Methylamin auf 720; Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf 720; Zersetzungspunkte 298.
Chromijodid 719.
Chromisulfat 719.
Chromitanalyse 716.
Chromleder, Bestimmung des Chromoxyds in 714; Bestimmung des Chromoxyds und Trennung desselben von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen 1828.
Chrommalonsäure 723.
Chromophoren, Ionisation von 1262.
Chromorganische Säuren 722.
Chromotartrat, kristallinisches 723.
Chromoxalsäure 723.
Chromoxyd, Bestimmung desselben in Chromledern und Trennung von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen 714.
Chromsalze 713; Einwirkung von Stickoxyd auf 722.
Chromsalzlösungen 722.
Chromstahle 685.
Chromsulfat, veränderliches hydrolytisches Gleichgewicht von gelöstem 302.
Chromwolframdoppelcarbid 731.
Chrysen, Derivate des 2007.
Chrysin, Synthese des 1960.
Chrysodiphensäure 1604.
Chymosin, Einwirkung der Radiumstrahlen 2133.
Cideressig, Prüfung 911.
Cinchomeronsäure, Derivate der 1983.

nchonicin, Konstitution des β-iso- 1846.
uchoninisobasen 1846.
nchotannate, Bestimmung in dem Chinafluidextrakt von de Vrij 1847.
neol, Reduktion des 1723.
nnamylidenbrenztraubensäure, Umwandl. in δ-Benzallävulinsäure 1581.
nnamylidenessigsäure, Verbrennungswärme 126.
nnamylidenmalonsäure, Addition von sauren Sulfiten an 1596; Verbrennungswärme 126.
itral, Bestimmung des in ätherischen Ölen 1764.
itrapten 1955.
itronellöl, Bestimmung von Verfälschungen im 1763.
itronencampher 1955.
itronenöl, Bestimmung der Verseifungszahl und des Trockenrückstandes von 1763; Verfälschungen des 1763.
itronenölstearopten 1955.
itronensäure, Bestimmung in Milch 1041; Jodoformreaktion auf 1009; Nachweis im Wein 876.
itronensaft, Bestimmung und Prüfung von 1764; Unterscheidung von künstlichem und natürlichem 1764.
itropten 1955.
larkelement 237.
lausche Reaktion 449.
lupeïn und Salmin, Spaltungsprodukte von 2092.
ocaïn, Nachweis des 1847.
ocaïnhydrochlorid, Prüfung des 1848.
ocaïnreaktionen 1848.
ochenillesäure, Kondensation mit Bernsteinsäure 1610.
odeïn, Bestimmung im Opium 1856.
odeïnonjodmethylat, Dimethylaminoäthyläther als Spaltungsprodukt des 1855.
Codices, Wiederherstellung der bei der Feuersbrunst der Nationalbibliothek in Turin beschädigten 801.
Coffearin 1230.
Coffeïn, Gehalt in dem als Getränk benutzten Kaffeeaufguß 1229.
Cognac, Gewinnung, Verfälschung und Analyse nach der im Pariser städtischen Laboratorium gebräuchlichen Methode 879.
Collin 2107.
Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana 1789.
Columbit 536.
Coniceïne 1982.
Coniniumjodide, isomere 1991.
Copaivabalsam, surinamischer 1792.
Copalharz 1823.
Cotarnin, Einwirkung von Alkalien und Ammoniak 295; Kondensationen 1858; und Hydrastinin, Kondensationen mit Ketonen 1857; und Thallin, Kondensationsreaktionen 1859.
Cottonöl, Nachweis in Olivenöl 1070; Raffinieren von 1063.
Crotonsäure, substituierte 921; dynamische Isomerie der α- und β- 921; Trennung der β- von der Crotonsäure 921.
Cumarin, Überführung eines Alkohols desselben in einen solchen des Cumarons 1956.
Cumarinsäure, Konstitution 1572.
Cumarongruppe 1870.
Cumarsäuren, polymere 1572.
Cuminalbutanon, α- und γ- und ihre Umwandlungsprodukte 1112.
Cuprichlorid, Zersetzungspunkte 298.
Cuprimetaborat, Sauerstoffentwickelung aus 771.
Cuprinitrosoverbindungen 351.
Cuprobenzoat 772.
Cuprocyanid 769.
Cuproformiat 772.
Cupronatriumammoniumthiosulfat 350.
Cupronatriumsilberthiosulfat 350.
Cuprosalze 772.
Cuprothioglycolsäure 354.
Cuprothiosulfatdoppelsalze 766.
Curacaoaloë 1835.
Curcuma, Nachweis im Rhabarber 1801; Untersuchung des 2156.
Cyan, Auswaschung von aus dem Gase 559; Löslichkeit und Polymerisation des 555; Reaktion mit Cyankalium 555; thermochemische Studien über Auflösung und Polymerisation des 556.
Cyan und Cyanide, langsame Oxydation von durch freien Sauerstoff 556.
Cyanacetylcyanamid, Darstellung 559.
Cyanacylessigester, Brechung und Konstitution der Natriumsalze 1190.
Cyanalkalien, direkte Darstellung der aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle 557.
Cyanate, Bestimmung 564.
Cyanbenzolsulfamide primärer Basen 1397.
Cyancampher, Einwirkung von Epichlorhydrin und Epibromhydrin auf die Natriumverbindungen desselben 1578.
Cyandimethylanilin, ω- 1379.
Cyanessigester, Acetylierung des 1192; Darstellung des 1192; Einwirkung des Dicyans 1192; Kondensationsprodukte mit Acylcyanessigestern 1193.
Cyanessigsäureäthylester, Kondensation des mit seinem Natriumderivat 1977.
Cyanessigsäureester, Derivate des 1193.
Cyanessigsäurementhylester, Derivate des 1192.

Cyanhydrine, betrachtet als komplexe Säuren 1231.
Cyanide, Darstellung 558, 559; Darstellung von aus Ferrocyaniden 560; Elektrolyse von 253; elektrolytische Bildung von komplexen 264; Nachweis von 620; Baryumoxyd und, Darst. unter Benutzung von Kapseln 558.
Cyanidindustrie 556.
Cyaninfarbstoffe, Darstellung sensibilisierend wirkender 1998; Konstitution der 1997.
Cyanionenkatalyse bei der Benzoinbildung 323.
Cyankalium, Oxydation von 556.
Cyankupferammoniakverbindungen, komplexe 769.
Cyanmalonsäureester, Brechung und Konstitution der Natriumsalze 1190.
Cyanmethinsäuren, Konstitution der 1190.
Cyansäuren 1190.
Cyanverbindungen, blaue 562; Darstellung aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali oder Erdalkali 558; Gewinnung der aus Cyan und Ammoniak enthaltenden Gasen 561.
Cyanwasserstoff, Addition an ungesättigte Verbindungen 1232; Darstellung aus Ammoniak und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen unter Benutzung einer Kontaktsubstanz 558; Gewinnung von aus Eisencyanverbindungen 560; Reaktionen, die die Addition desselben an Kohlenstoffverbindungen betreffen 1231; volumetrische Bestimmung des 559.
Cyklaminone, Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf 2008.
Cyklammoniumhydroxyde, Bildung sauerstofffreier, tertiärer Basen aus 2006.
Cyklische Verbindungen 1265, 1266.
Cyklocitrylidenessigsäure und Derivate, Darstellung 1516.
Cyklogallipharsäure, neue in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure 1818.
Cyklohexan, Synthese verschiedener Alkohole der Reihe des 1429.
Cyklohexanol, Darstellung von 1428; Synthese einer Reihe von ihm abstammenden tertiären Alkoholen 1428.
Cyklohexanrosaniline und Carbinolsalze, Entfärbungserscheinungen 1500.
Cyklohexencarbonsäuren und ihre Ester, Darstellung 1516.
Cyklohexylamin, Synthese des 1353.
Cyklooctanderivate, synthetische Versuche 1586.
Cyrogenin, Nachweis im Harn 1215.
Cystin, Derivate des 1183; Spaltungsprodukte des 2085.
Cytisin 1849.
Cytoplasma, Mechanismus seiner Wirkung im keimenden Samen und synthetische Verwirklichung dieses Mechanismus in vitro 1022.

Dämpfe, akustische Bestimmung der Dichte derselben 23; Zusammensetzung 24.
Damascenin 1849.
Dampfdichte, Molekulargewichtsbestimmungen aus derselben 23.
Dampfdichtebestimmung, Anwendung der Druckvermehrung und ihre Genauigkeitsgrenzen im Verhältnis zu den bekannten Methoden 23.
Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen von begrenzter gegenseitiger Löslichkeit 37.
Dampfdrucke im System Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol 36.
Dampfdruckerniedrigung, Gesetz der relativen und der von Wirkungssphären freie Raum in einer Flüssigkeit 50.
Dampfspannung, Abhängigkeit derselben vom Druck 48.
Dampftension, Einfluß von Nichtelektrolyten auf die der Essigsäure in einem Lösungsmittel 51; von flüssigen Gemischen, z. B. von Brom und Jod, bei Annahme einer teilweisen (im Grenzfalle nicht- oder total)dissoziierten Verbindung 36.
Dauerbutter 1049.
Deckenhefen, Behandlung obergäriger 2116.
Dégras, Bestimmung des Unverseifbaren 1028.
Dehydracetsäure, Einwirkung des Jods auf dieselbe in Pyridinlösung 1950; Konstitution der 1950.
Dehydrochloridhämin, Darstellung 2093.
Dekahydronaphtalin 1268.
Dephlegmator zur fraktionierten Destillation und zur Rückflußkühlung 393.
Desamidoalbumine 2084.
Desinkrustation beim Eindampfen der Zuckersäfte in Gegenwart von Aluminiumlegierungen 1143.
Desmotrope Verbindungen 1936.
Desozonisierung, spontane 415.
Destillation 392; einer Mischung von zwei Metallen 86; von Gemischen, Theorie derselben 37; und Konzentration, Verfahren zur ununterbrochenen 392; unter vermindertem Druck, Apparat zur Regulierung des Druckes 392.

Dextrin 1135; Analyse 1150.
Dextrose und Lävulose, Berechnung 1146.
Diacetbernsteinsäureester, Anwendung d. Ammoniakreaktion von Hantzsch auf die Enolformen des 956.
Diacetonalkamin, Derivate des 1179.
Diacetopropionsäureester, Einwirkung von Hydrazin auf 967; Einwirkung von Phenylhydrazin auf 969.
Diacetylaceton, Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des 1119.
Diacetyltraubensäureester, Untersuchung auf Racemie 147.
Diacetylweinsäureester, Untersuchung auf Racemie 147.
Diacylpropionsäureester, α, β- und primäre Hydrazine 2016.
Diäthylanthranilsäure 1551.
Diäthylchlorformamid, Einwirkung des auf die Alkohole und Phenole 1196.
Diäthylisobernsteinsäure 978.
Diäthylxanthin, Darstellung 1230.
Dialkylbarbitursäuren, C- und die Ureïde der Dialkylessigsäuren 1220; Darstellung der CC- 1222.
Dialkylhydracrylsäuren, $\alpha\alpha$- 938.
Dialkylphtalide, Darstellung 1570.
Diallyl, Einwirkung von Stickstofftetroxyd 840.
Diamidoanthrachinon, Bromierung des 1,5- 1698.
Diamidochlorphenoläther, Darstellung blauer Monoazofarbstoffe 2051.
Diamidodiphenylmethan, Derivate 1489.
Diamidoguanidin 1200.
Diamidokresoläther, Darstellung blauer Monoazofarbstoffe 2050.
Diamidophenolsulfosäure, Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle aus 2052.
Diamant, Vorkommen im Meteoriten von Cañon Diablo 538.
Diamine 1174, 1422; Darstellung der Diazoverbindungen sulfurierter m- 2034.
Diaminoanthrachinon und Azine der Anthrachinonreihe 1699.
Diaminobenzoësäure, Darstellung von Alkylestern der 3,4- 1558.
Dianthracen, Bildung aus Anthracen 163.
Diaphanometer, Verwendung zur Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten, sowie des Gehaltes gefärbter Lösungen 399.
Diastase, Anwesenheit einer oxydierend-reduzierenden bei den Pflanzen 2132; Hydrolyse der Stärke durch 2125.
Diastasen, chemische Natur der 2110; katalytische Eigenschaften 334.
Diastasereiches Produkt, Darstellung aus Grünmalz unter Vermeidung der Auflösung der bitter schmeckenden Stoffe der Keime und Hülsen des Malzes 2124.
Diazingruppen 2016.
Diazoamidoverbindungen 2032; fettaromatische 2031.
Diazoaminoverbindungen der Imidazole und der Purinsubstanzen 2036.
Diazobenzol, Grenze der Kuppelung des mit Phenol 2029.
Diazochloride, Einwirkung auf die Oxalessigester 2062; Einwirkung auf die substituierten Oxyfumarsäureester 2064; Einwirkung derselben im Überschuß und in Gegenwart von Alkali auf Oxalessigsäureester 2063.
Diazoessigester und Systeme mit konjugierten Doppelbindungen 1564.
Diazofettsäureester 1238.
Diazofettsäuren 1240.
Diazoindole 1889.
Diazolderivate, Überführung des sekundär-symmetrischen Laurinsäurehydrazids in $\beta\beta_1$- 1943; Überführung des symmetrisch-sekundären Hydrazids der m-Chlorbenzoësäure in bb_1- 1944.
Diazole und Bisdiazole 1946.
Diazoreaktion des Harns 1215.
Diazosulfonaphtolsulfosäuren 1461.
Diazotate, Isomerie der 2029.
Diazoverbindungen 1238, 2028; neue Bildungsweise 2028; sulfurierter m-Diamine, Darstellung von 2034.
Dibenzalaceton, Salzsäureadditionsprodukte des 1665; Überführung in Derivate des Diphenylcyklopentans 1665; und Triphenylmethan 1493, 1494, 1667.
Dibenzalacetonhydroxylaminoxim, Reduktion des α- 1668.
Dibenzalbernsteinsäure 1602.
Dibenzalbernsteinsäureanhydrid, Thermochemie des 1603.
Dibenzanilid, Isomerie von 1419.
Dibenzhydrazid, kristallographische Untersuchungen 2062; und Azodibenzoyl 2061.
Dibenzoylaminobenzophenon, Umwandlung in Benzoylaminodibenzoylbenzol 1683.
Dibenzoylchlorimid 1543.
Dibenzoyldiazomethan 1677.
Dibenzoylhydrazin, Einwirkung von Jod und halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbindungen des 2059.
Dibenzoyltoluidine, Umwandlung in die isomeren Benzoylaminomethylbenzophenone 1654.
Dibenzoylweinsäurediäthylester, Drehungsvermögen 145.
Dibenzylanthracen und seine Derivate 1295.

Dibenzyldinaphtylenthiophen, Synthese des 1312.
Dibenzylketon, Darstellung 1656; Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf 1657.
Dibromanthracentetrabromid 1329.
Dibrombenzol, Gleichgewichtskurven mit Bromtoluol 286.
Dibromdiamidoanthrachinon, Konstitution 1699.
Dibromdinitrodinitraminoanthrachinon, Verhalten der Nitramingruppe bei der Einwirkung aromatischer Basen auf 1700.
Dibrompentan 845.
Dibromphenanthren 1321; β- 1331.
Dibromphenanthrenchinon und Derivate 1711.
Dibromphenylendiamin, Einwirkung von Brom auf 1424.
Dibrompropionyläthylenditolyldiamine, Umsetzungen der 1403.
Dicalciumaluminat 579.
Dicalciumferrit 579.
Dicalciumphosphat, Einwirkung von Wasser auf 648.
Dicarbonsäuren, Salzbildung mit aromatischen Basen 1367.
Dicarbonylverbindungen, 1,3-, Verhalten gegen Phenylisocyanat 1118; Verhalten gegen Essigsäureanhydrid 1462.
Dicarboxylsäuren, Elektrolyse der organischen 984.
Dichloräthane, thermischer Zerfall derselben 844.
Dichlorbenzol, Bildung des 1321.
Dichlorbenzole, Nitrierung der 1324; Nitrierungsprodukte der isomeren 1337.
Dichlorcoffeïn, Darstellung 1230.
Dichlordimethyldihydrobenzol, Einwirkung von Brom auf 1314.
Dichlordithionat, cis- 722.
Dichloressigsäure, Einwirkung auf Anilin und die Toluidine 1393; Gleichgewicht 293.
Dichlormethendioxypropylbenzol und das Propylbrenzcatechincarbonat 1467.
Dichlormethyloxyd, symmetrisches 886.
Dichlornaphtylaminsulfosäure, Darstellung eines o-Oxyazofarbstoffs 2048.
Dichlornitrat, cis- 722.
Dichlorobromid, cis- und trans- 722.
Dichlorochlorid, cis- 721; trans- 722.
Dichlorochloroplatinat, cis- 722.
Dichlorojodid, cis- und trans- 722.
Dichloronitrat, trans- 722.
Dichlororhodanid, trans- 722.
Dichlorosulfat, cis-, saures 722.
Dichlorphenanthren 1321.
Dichlorrhodanid, cis- 722.
Dichlortoluole, Oxydation der 1325.
Dichte von wässerigen Salzlösungen, betrachtet als additive Eigenschaft der Ionen und die Existenz hydratisierter Ionen 69.
Dichten von festem Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff 25.
Dichtung zwischen Trichter und Flasche bei Vakuumfiltrationen 402.
Dicyan, Verhalten zu Methylenverbindungen 1190.
Didym, Atomgewicht des 606; Trennung von Thorium mittels m-Nitrobenzoësäure 590.
Didymacetylaceton 607.
Didymchlorid 607.
Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen, Bestimmung nach Drude 223; von Lösungsmitteln und Lösungen 224; einiger anorganischer Lösungsmittel 223.
Diferripentaacetohydrat 698.
Diferripentaacetonitrat 698.
Differentialaräopyknometer 397.
Diffusion, Beziehung zur Viskosität 74; eines Elektrolyten in Gegenwart eines zweiten gleichionigen Stoffes 72; von Elektrolyten 72; von Salzen in Lösung 73.
Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran 72.
Diffusionskoeffizienten, Abhängigkeit von der Konzentration, bestimmt mit Hilfe gekrümmter Lichtstrahlen 71.
Diffusionsversuche in der Zuckerfabrikation 1143.
Digitalistinkturen 1829.
Digitogensäure, Abbauprodukte 1830.
Dihydrobenzol, Δ-1, 3- 1267.
Dihydroberberin, Basen des 1842.
Dihydrocuminalkohol, Vorkommen im Gingergrasöl 1766.
Dihydrodiphenylanthracen 1294.
Dihydrofurfurandicarbonsäure, optische Isomere der 1876.
Dihydromethylindol, Spaltung des äußerlich kompensierten 1891.
Dihydroxydiphenyl, Halogenderivate des 1320.
Dihydroxylaminsulfosäure 458.
Dijodacetylen, Darstellung und Spaltung 846; Spaltung des 328.
Dijodbenzol, Derivate mit mehrwertigem Jod 1331.
Diketobuttersäureester, α, β-, Einwirkung des Phenylhydrazins auf 1917.
Diketohexamethylen, Kondensation mit Aldehyden 1670.
Diketohydrindenreihe, Desmotropie halogensubstituierter saurer Methylengruppen in derselben 1671.

Diketone, neue 1116, 1670; α-, Darstellung 1116; Darstellung der Monoxime und Dioxime von 1115; β- 1675; 1, 2-, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd 1674; 1, 3-, Einwirkung nitroser Gase 1676; 1, 3-, Einwirkung von Titantetrachlorid 1117; 1, 5- 1606.
Diketonsäureester, Darst. der αβ- 967.
Dilatometer 396.
Dillapiol, Konstitution des 1482.
Dimethyladipinsäure, Synthese der αα- 984.
Dimethylamidobenzaldehyd 1619.
Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon, Darstellung einer Verbindung desselben mit Butylchloralhydrat 1917.
Dimethylaminoäthyläther, synthetische Darstellung 1176.
Dimethylaminobenzaldehyd 1622.
Dimethylanhydracetonbenzil, Reduktionsprodukte des αβ- 1637.
Dimethylanilin, Additionsprodukte mit 1380; Darstellung 1379.
Dimethylaticonsäure 987; Oxydation der 992.
Dimethylbutan-αβδ-tricarbonsäure, αα- 931.
Dimethylchinolin, Derivate des αγ- und des αγα'-Trimethylpyridins 1994.
Dimethylcyklohexan, 1, 3- 1265.
Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret 314.
Dimethylglutarsäure, Synthese der αα- 984.
Dimethylheptadiendiozonid 841.
Dimethylhexahydrobenzol, Synthese des 1, 1- 1265.
Dimethylhydroresorcin, Acetylderivate des 1462.
Dimethylindol, Einwirkung von Chloroform auf dasselbe und Umwandlung von Pyrrol in Pyridin 1889.
Dimethylisopropylcarbinol, Bildung bei der Hydrierung des Acetons 861.
Dimethylitaconsäure, Oxydation der 992.
Dimethyljodazobenzol, Derivate mit mehrwertigem Jod 1332.
Dimethylpyridazin, 3, 6- 2016.
Dimethylpyroarsinige Säure 1246.
Dimethylpyron, Verbindungen des mit Trichloressigsäure 1951.
Dimethylpyrondicarbonsäureester, Einwirkung von Hydroxylamin 1952.
Dimethylpyrrolmonocarbonsäure, Synthese des Methylesters der 1884.
Dimethylsulfat, Einwirkung auf Natriumhydrosulfit 889.
Dimethylxanthogenamid 314.
Dimolybdänmalate, Drehungsvermögen 144.
Dimonobrombutyryläthylendiaryldiamine, Umsetzungen der 1404.
Dimonobromisobutyryläthylendiaryldiamine, Umsetzungen der 1405.
Dimonobromisovaleryläthylendiaryldiamine, Umsetzungen der 1406.
Dimonobrompropionyläthylendiphenyldiamine, Umsetzungen der 1402.
Dinaphtol, Azofarbstoffe aus 2035.
Dinaphtole, Azoderivate der ββ- und αα- 1461.
Dinaphtopyranphenole, neue 1972.
Dinaphtopyranreihe 1973.
Dinaphtopyrylsalze, Vereinigung mit den aromatischen Dialkylaminen 1973.
Dinaphtylphenylmethanfarbstoffe 1506.
Dinassteine 584.
Dinatriumäthantetracarbonsäureäthylester, Einwirkung von Jodpropionsäureäthylester 1010.
Dinatriumphosphat 505.
Dinatriumthioglycolat 353.
Dinitrile und Amylnitrit 1521.
Dinitroanisol, Nitrierung des symmetrischen 1441.
Dinitrobenzole, Einwirkung von Cyankalium 1337.
Dinitrobenzoylacetessigester, Spaltungsprodukte des symmetrischen 1594.
Dinitrobenzoylweinsäure, Methyl- und Äthylester der 1609.
Dinitrophenylacetessigester, 2, 4-, Reduktionsprodukte des 1580.
Dinitrophenylpyridiniumchlorid, Einwirkung sekundärer aromatischer Amine 1985; Umwandlungsprodukte des 1984.
Dinitrotetrahydrochinolincarbonsäureäthylester 2002.
Dinitrotetramethylhämatoxylon 1802.
Dinitrotoluol, Reduktion mit Schwefelwasserstoff 1342.
Dinitrotoluol, 2, 4-, Nitrierung desselben 325.
Dioxyadipinsäure, 2, 5-, Darstellung der racemisch-inaktiven sowie der konfigurations-inaktiven 1007.
Dioxyaldehyde, aromatische, Kondensation mit Cyanessigester 1632.
Dioxyammoniak 483.
Dioxybuttersäure, αβ-, Spaltung in ihre optisch aktiven Komponenten 974.
Dioxychinone, Synthesen dialkylierter durch Ringschluß 1692.
Dioxycumaranon 1877; Kondensationsprodukte des mit Aldehyden 1877.
Dioxyflavonol, Synthese des 2, 2'- 1961; Synthese des 2, 3'- und des 2, 4'- 1962; Synthese des 3, 2' und des 3, 3'- 1963; Synthese des 3, 4'- 1964.
Dioxymethylchromon 1957.
Dioxynaphtalin 1470.
Dioxypropylmalonsäure, γ-δ- 1007.

Dioxystilbenpseudobromid, Stilbenchinon und Umwandlungsprodukte 1473.
Dioxytetramethylrosaminsulfosäure, Spaltung der 1503.
Dioxyverbindungen, o-, mehrkerniger Kohlenwasserstoffe, Darstellung aus den entsprechenden o-Chinonen 1475.
Dipentadekylfurodiazol und Dipentadekylthiodiazol 1944.
Dipenten, Synthese 1721.
Dipeptide, Spaltung einiger durch Pankreasferment 2083.
Diphenazonreihe 2017.
Diphensäureanhydrid, Kondensation mit Toluol 1683.
Diphenyl, Halogenderivate des 1320; Siedepunkte bei verschiedenem Druck, bestimmt mit dem Wasserstoffthermometer 45; Siedepunktsbestimmung unter verschiedenem Druck mit Hilfe des Wasserstoffthermometers 1258.
Diphenyläthylen, geometrische Isomerie bei Derivaten des 1321.
Diphenylamin, Einwirkung von Diazobenzolchlorid 2033.
Diphenylaminopyrrodiazolderivate 1938.
Diphenylanthracen, γ-, symmetrisches 1294.
Diphenylbenzenylaminoamidin und Phenylbenzenylphenylaminoamidin, Isomerie 1525.
Diphenylcarbazid, Einwirkung von Chromsäure auf 2056.
Diphenylcarbinole, farblose Salze der 1488.
Diphenylcarbonsäureäther, Umwandlung in o-Phenoxybenzoësäure und in o-Phenoxybenzoësäure-Phenylester 1569.
Diphenylcyklopentan, Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des 1665.
Diphenylderivate, symmetrische 1286.
Diphenylin 324.
Diphenylitaconsäure, Umlagerungen 991.
Diphenylmethanderivate, Bildung und Spaltung von 1471.
Diphenylmethanfarbstoffe, basische 1488.
Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe 1508.
Diphenyloldimethylmethan, Nitroderivate des 1472.
Diphenylosotetrazin und Diphenylosotriazol 1947.
Diphenylphenanthren, 9, 10-, ein Produkt intramolekularer Umlagerungen 1297.
Diphenylpropen 1293.
Diphenylpyrone, Bildung von symmetrischen durch Einwirkung von Alkalicarbonaten auf die Orthophosphorsäureester der Phenole 1971; Umwandlung der Phenole in symmetrische und der Pyrone in Pyrane 1971.
Diphenyltolylcarbinol, Darstellung 1492.
Diphenylxanthen, 9- 1972.
Diphteriegift 287, 288.
Diplatosemidiamminchlorid 800.
Dipyridinmanganbromid 351.
Dipyridinzinkrhodanid 352.
Dirhodanatobromid, cis- 721.
Dirhodanatochlorid, cis- 721.
Dirhodanatojodid - Quecksilberjodiddoppelsalz 721.
Dirhodanatonitrat, cis- 721.
Dirhodanatorhodanid, trans- u. cis- 721.
Disazofarbstoff, Darstellung eines für Wolle aus o-o-Diamido-p-phenolsulfosäure 2052.
Disazofarbstoffe, Darstellung gemischter für Wolle aus o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure 2052; Darstellung nachchromierbarer 2051; Darstellung primärer unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Nitroamidosalicylsäure 2052; Darstellung primärer aus 2, 5, 7 - Amidonaphtolsulfosäure 2053; Darst. substantiver aus Benzoyl-2, 5, 7-amidonaphtolsulfosäure 2053; Darstellung von substantiven 2053; Darstellung sekundärer aus 6 - Chlor - 2 - nitro - 4 - amidophenol 2053.
Dissoziation gelöster Stoffe 63.
Dissoziationswärme, Bestimmung bei einigen Isonitrososäuren (Pseudosäuren) mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode 123.
Disulfone 1684.
Dithiobiurete, persubstituierte 1413.
Dithiocyansäure, Konstitution der 1236.
Dithiodiimidblei 498.
Dithionatbildung 457.
Diureïde, über die: Homoallantosäureester 1219.
Doppelacetylide 838.
Doppelbindungen, konjugierte Systeme mit denselben 1564.
Doppelchromate, ammoniakhaltige 725; hexahydratisierte 716.
Doppelfluoride des Chroms mit Zink und Kupfer 719.
Doppelhalogensalze, Zusammensetzung 439.
Doppelmolybdate, ammoniakhaltige 725.
Doppelsalze, Bildungsverhältnisse derselben 283; kongruente und inkongruente Schmelzen bei ihnen 285.
Doppelwiderstände, Konstruktion 208.
Drahtnetzaufsatz 390.
Drehung 143.
Drehungsvermögen aktiver Moleküle, Beeinflussung durch ihre Kombination mit ungesättigten Radikalen. Allyläther des Borneols, Menthols, β-Methylcyklohexanols und des Linalools

145; einiger weinsaurer Salze in wässeriger Lösung. Einfluß des Lösungsmittels auf das optische Drehungsvermögen aktiver Verbindungen 143; stark optisch aktiver Verbindungen, Einfluß der Temperatur auf dasselbe 144.
Dreifarbenphotographie, neues Verfahren 177.
Drogen, alkoholische Tinkturen stark giftig wirkender 1840; Bestimmung einfacher 1840; Prüfung alkaloidhaltiger 1840.
Druck, Einwirkung auf die Zersetzung saurer Sulfate 81.
Druckerei 1796.
Druckpapiere, Herstellung 1163.
Düngemittel, künstliche stickstoffhaltige 558.
Dünnfilmelektrolyse, Anwendung für Druckerei 262.
Dulcit, neues Anhydrid des 868.
Dynamische Isomere. Gefrierpunktskurven 1199.
Dypnon, Stereoisomerie bei den Oximen des 1663.
Dysprosium 615.

Ebullioskopische Untersuchungen an Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten 58.
Ecgonin, optische Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im 1848.
Edelbranntweine 878.
Edelmetalle, Färbung der Boraxperle durch kolloidal gelöste 790; Gewinnung aus in einem Lösungsmittel aufgeschlämmten Erzen unter Verwendung von Natriumamalgam im Gegenstromprinzip 787; Gewinnung aus edelmetallhaltigen Erzen 786.
Eier, Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Eiweiß und das Eidotter 2087.
Eierteigwaren, Beurteilung von 2150, 2151; Nachweis ihrer künstlichen Färbung 2151.
Eikonserven, Veränderungen beim Altern 2087.
Einseitiger Wasserstrom durch die Zelle, mathematischer Ausdruck der Geschwindigkeit 52.
Eintauchrefraktometer 397.
Eisen 672; Anwendung der Phasenlehre auf seine Gemische mit Kohlenstoff 680; Bestimmung im Grundwasser 430; Darstellung von unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien 678; elektrolytische Verzinkung von 686; elektrothermische Erzeugung desselben und seiner Legierungen 674; flüssiges, Kohlung desselben durch Einleiten von Acetylen 677; flüssiges, Reinigen von 677; geologische Vereinigung des mit Phosphor und die Entphosphorung der Eisenmineralien auf natürlichem Wege 672; jodometrische Bestimmung des in Oxydform 687; Komplexbildung seiner Salze mit Natriumthiosulfat 348; Nachweis des im Kupfer 763; Reflexionsvermögen von passivem und aktivem 248; Reindarstellung als Titersubstanz für maßanalytische Zwecke 376; Revision des Atomgewichtes von 679; Siliciumbestimmung nach der verbesserten Brown- und Shimerschen Methode 691; Temperkohle in demselben und der Einfluß von Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel und Phosphor auf ihre Bildung 683; Trennung des von Kobalt und Nickel durch Bleioxyd 701; volumetrische Bestimmung des 687.
Eisen und Alkalimetalle, Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Doppelchloride 283.
Eisen und Chrom, oxydimetrische Bestimmung beider nebeneinander 713; Trennung beider mittels geschmolzenen Kaliumnitrats 714.
Eisen und Stahl, elektrolytische Darstellung 674; Manganbestimmung in nach einer modifizierten Form der Persulfatmethode 692; Oberflächenkohlung mittels Carbiden 677; Schwefelbestimmung 688.
Eisen-Kohlenstofflegierungen, labile und metastabile, Gleichgewicht in ihnen 680.
Eisenalbuminat, Darstellung eines konzentrierten 2084.
Eisenarsen, lösliche Verbindung von 698.
Eisenchloridsulfatlösungen 697.
Eisenerze, Phosphorbestimmung 690; Titanbestimmung in 691.
Eisenhüttenkunde, Handbuch, III. Band: Die Gewinnung des Eisens aus den Erzen 672.
Eisenhydroxyd, kolloidales 695.
Eisenjodür-Sirup und -Pillen, Bestimmung des Eisenjodürgehaltes in 697.
Eisenoxydulsalze, Oxydationsmittel für dieselben in Rücksicht auf die titrimetrische Bestimmung oder Trennung von Mangan 686.
Eisenphosphat 506.
Eisenportlandcement 579.
Eisenschlamm, Hochofen mit Retorten zum Einbringen des 677.
Eisentannat, spezifisches Gewicht 2086.
Eisenvitriol 763.

Eiweiß, Abscheidung aus Hefeextrakt 2095; aktivierender Einfluß auf durch Mangan hervorgerufene Oxydationen 335; Bestimmung 2078; Darstellung von Serum für den Nachweis bestimmter Arten des 2081; der Gerberei, analytische Konstanten desselben und eine offizielle Analysenmethode 2087; Gewinnung aus Samen oder Preßrückständen der Ölindustrie, insbesondere von Baumwollsamen 2091; Nachweis und Bestimmung im Harn 1217; Nachweis von in sauren Harnen nach Alkalisierung 1218; optische Bestimmung bei Albuminurie 819; spezifisches Gewicht 2086; Stickstoffbindung im 2078; Unterscheidung seiner verschiedenen Arten mit Hilfe spezifischer Sera 2080; Verteilung des Stickstoffs im Molekül 2078; Vortäuschen von Spuren desselben durch die Ferrocyankaliumprobe störende Substanzen, namentlich bei der Klärung trüber Körperflüssigkeiten 1218.

Eiweißferment, diesem zukommende proteolytische u. milchkoagulierende Wirkung verschiedener Verdauungssäfte 2136.

Eiweißgehalt der Gerste, leichte Methode zur Orientierung über denselben mit Hilfe der Pappenheimschen Triacidlösung 2152.

Eiweißhaltige Lösungen, Gewinnung 2077.

Eiweißhaltige Silbernitratlösungen, Konzentration der Metallionen in 2075.

Eiweißkörper 2074; Bestimmung der pflanzlichen 2090; Bildung von Blausäure bei der Oxydation der 2076; Bindung der Kohlenhydratgruppe in 2082; Darstellung schwefelreicher Spaltungsprodukte aus nativen und denaturierten 2084; Einwirkung des Schwefels 2076; genuine, osmotischer Druck ihrer Lösungen 2075; Metallverbindungen derselben nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte 2075; Schutzwirkung von Salz auf ihre Lösungen 2075; System der einfachsten 2091; Umwandlung der während des Mälzens und Brauens 2083.

Eiweißpräparat, Darstellung aus Vogeleiern 2085.

Eiweißpräparate, Darstellung 2087.

Eiweißstoffe 2074; Darstellung kristallinischer 2085; Oxydation mit Calciumpermanganat 2106; Spaltung und Umwandlungsprodukte 2082.

Eiweißsubstanzen, Bestimmung der Gesamtacidität 1036.

Elaeomargarinsäure 933.

Elastin, Abbauprodukte des 2107.

Elektrische Eigenschaften der Zellen und ihre Bedeutung 226.

Elektrische Heizvorrichtungen mit elektrischem, in kaltem Zustande den Strom leitenden Heizwiderstand 206. 209.

Elektrische Leitfähigkeit des Kaliums, Einfluß der Temperatur auf dieselbe 207; des Natriums, Bestimmung derselben mit der Induktionswage 207; gepreßter Pulver 207; von wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen 212.

Elektrische Reduktion 243.

Elektrische Strömung in Flammen zwischen nahen Elektroden 205.

Elektrische Widerstände, die durch ein veränderliches Quecksilberniveau geregelt werden, Kühlvorrichtungen für dieselben 208.

Elektrische Widerstandsöfen 209.

Elektrischer Ofen 209.

Elektrischer Schachtofen für metallurgische Zwecke 391.

Elektrischer Widerstand 208; von Bleisuperoxyd, Fehlerquellen bei der Bestimmung 207.

Elektrisches Potential des Nickels und Tellurs 236.

Elektrisierung von Luft beim Durchsprudeln durch reines Wasser oder durch Lösungen von Säuren und Salzen und über den Einfluß des Druckes der Blasen 154.

Elektrizität, und Materie 204; Verwendung im Laboratoriumsbetriebe 39[illegible].

Elektrizitätserregung beim Durchleiten von Luft durch Wasser, das durch verschiedene Substanzen verunreinigt ist 153.

Elektroanalyse 363; unter Anwendung rotierender Elektroden 365.

Elektrochemie 203, 225, 249; Jahrbuch derselben 203; technische, Fortschritte im Jahre 1903 204.

Elektrochemische Analyse, Resultate bei derselben mit Hilfe einer Quecksilberkathode 364.

Elektrochemische Untersuchungen von Berthelot 232.

Elektroden, Messung des Potentials derselben in stationären Flüssigkeiten, Bestimmung der Konzentrationsänderung an der Kathode während der Elektrolyse 240; Polarisation derselben 241; Verhalten unangreifbarer bei der Elektrolyse von Salzsäure 24[illegible]; von Platin, Gold und Palladium 241.

Elektrolyse 249; der Alkalichloride, physikalisch-chem. Studien über 25[illegible]; des Wassers 405; mit stark bewegten

Elektroden 250; saurer Anilinlösungen 261; von Kaliumacetat 260, 261; von Kupfersulfatlösungen 260.
Elektrolyt, Änderung des Brechungsindex während der Elektrolyse 140.
Elektrolyte, Diffusion von 72; Hydrodiffusion von 73; in alkoholischen Lösungen, Dissoziation 221; mit zweiwertigen Ionen, Leitfähigkeit wässeriger Lösungen für dieselben 213; Theorie der amphoteren 63.
Elektrolyteisen 673.
Elektrolytische Analysen, Anwendung von komplexen Salzen zu Trennungen des Kupfers von Arsen und Antimon, des Nickels von Zink, des Zinks von Eisen usw. 363; Apparate, Gitter für Quecksilberanoden 251; Bäder, voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichtes 251; Darstellung von Chlor und Alkalien 255; Dissoziation, Theorie derselben 209; Fällung der Metalle unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten mit Berücksichtigung der wichtigeren 365; Oxydation organischer Substanzen 810; Widerstände, neue Methode zur Messung flüssiger und einige Anwendungen 222; Zerstörung der Rohrleitungen durch vagabundierende Ströme 260.
Elektrolytischer Apparat mit getrennten aus zweimal rechtwinklig umgebogenen Blechen gebildeten Anoden- und Kathodenzellen 251; Detektor, Verwendung in der Brückenkombination 207; Transport gelöster Salze, experimentelles Gesetz 250.
Elektromotorische Kräfte 225; an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten 225.
Elektromotorische Kraft der Gaselektrode, Einfluß des Druckes auf dieselbe 227; Entstehung aus der Umformung der thermochemischen Energie 232.
Elektron, Begriff desselben 150.
Elektronen 204; positive und die Existenz hoher Atomgewichte 11.
Elektronentheorie und optische Eigenschaften 142.
Elektrosmose in Methylalkohol 225.
Element Z_ϑ 616.
Elementaranalyse, elektrische 812; organische, historische Entwickelung und neue Modifikation 811; vereinfachte 812.
Elemente, allotrope Modifikationen 16; Aufspaltung 180; Beziehung zwischen Lösungstension, Atomvolumen und physiologischer Wirkung der 2157; Gesetze der Bildung derselben 10; Brechungsindices 139; graphische Darstellung der Eigenschaften mittels charakteristischer Flächen 11; Klassifikation 16; physiologische Vertretbarkeit einiger, Versuche mit Blütenpflanzen 2144; System der 16; Ursprung u. Wesen 9; Veränderungen der Eigenschaften 12; Verteilung in der Erde und Beziehung zu den Atomgewichten 17; Wertigkeit 18.
Emanation des Freiburger Leitungswassers und Radiumemanation, Absorption durch verschiedene Flüssigkeiten 201; des Radiums, physiologische Wirkungen desselben 191.
Emanationen 181; Grenzen der Nachweisbarkeit 8.
Emanationskörper 196.
Emanium 196; Identifizierung mit Actinium 195.
Emaniumlicht, Spektrum desselben 196.
Emissionsspektra aromatischer Verbindungen 136; der Elemente, ultrarote 130; der Gase 133.
Emulsin, Einwirkung desselben 336; katalytische Wirkung als zuckerspaltendes Enzym 336; Wirkung auf Salicin 330.
Energie, freie und Reaktionsgeschwindigkeit 306.
Enolketotautomere, ultraviolette Absorptionsspektra einiger 1117.
Entenei, Zusammensetzung desselben mit Rücksicht auf seine Verwendung bei Eierteigwaren 2151.
Entfärben und Klären organischer Flüssigkeiten 810.
Entglasung 82.
Entwickelung bei Tageslicht 171.
Entwickler, Einfluß der Natur desselben auf die Größe des Korns des reduzierten Silbers 172.
Entwicklerfarbstoffe, Darstellung von solchen, die ein Amidoarylacidyl- bzw. Amidoarylamidoacidylradikal enthalten 2050.
Enzym 330; der Thymusdrüse 2138; oxydierendes der Kuh- und Frauenmilch, Reaktionen des 2131; Produkte der proteolytischen Wirkung eines in den Zellen der Nieren enthaltenen 2139.
Enzymatische Reaktionen, Geschwindigkeit derselben 330; Geschwindigkeit der 2109.
Enzyme 2109; diastatische, des Grünmalzes, Verteilung der 2124; Einfluß der Acidität auf die 2126; Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd 332, 2111; gärungserregende, aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierte 2122;

Isolierung gärungserregender aus Tiergeweben 2115; katalytische Wirkungen derselben 335; namentlich Chymosin, Chimosinogen und Antichymosin in ihrem Verhalten zum elektrischen Licht 2133; Nomenklatur 2109; oxydierende und reduzierende 2127; proteolytische 2134; proteolytische der Milch 2139; proteolytische des Malzes, Versuche mit 2140; proteolytische in keimender Gerste 2140; stärkeabbauende im Grünmalz 2124; Vorkommen in kranken Weinen 878; Vorkommen von Amide spaltenden bei Pilzen 2140; welche Glucoside, Ester und Glyceride spalten 2127; welche Kohlenhydrate spalten 2112; Wirkung in Beziehung zur Geltung der Ionentheorie und den Erscheinungen des Lebens 337; zuckerspaltende Wirkung, verglichen mit der von Säuren 337.
Enzymwirkung, Einfluß der Elektrolyte auf die Wirkung des Invertins 2115; Hydrolyse isomerer Glucoside und Galactoside durch Säuren und Enzyme 338; zuckerspaltende Wirkung von Säuren im Gegensatz zu der der Enzyme 338; Reaktionsgeschwindigkeit durch zuckerspaltende Enzyme und ihr Verhalten zum Massenwirkungsgesetz 336.
Eosin, belichtete Lösungen desselben und der Chemismus ihrer Wirkung auf oxydable Substanzen 1592.
Ephedrin, Umwandlung in Pseudoephedrin 1850.
Ephedrine, synthetische 1486.
Epichlorhydrin, Einwirkung von Derivaten organischer Magnesiumverbindungen auf 1252.
Epinephrin, Darstellung und Eigenschaften eines Abbauproduktes des 2164; Konstitution des 2162.
Erbium 601; Atomgewicht des 606.
Erbsenkonserven, Zuckergehalt in 2153.
Erdalkaliantimonlactate, Darstellung 937.
Erdalkalicarbonate, Zersetzung der durch Chlorammonium bei Gegenwart von Wasser 654.
Erdalkalichlorate, Elektrolyse der mit einer Kupferanode 766.
Erdalkalimetalle, elektrolytische Darstellung 640; Fluobromide, Fluochloride und Fluojodide der 652; Perjodide 347; titrimetrische Bestimmung 641; Versuche zur elektrolytischen Trennung 364.
Erdalkaliphosphore 156, 157; Einfluß der Temperatur 156.
Erdöl, Analysen 827; cyklische Polymethylene im 827.
Erdölindustrie, kontinuierliche Destillation 823.
Erepsin 2136.
Erythrin 1821.
Essig, Nachweis freier Schwefelsäure in 911.
Essigsäure, Bestimmung der freien Schwefelsäure in 911; Bestimmung in essigsaurem Kalk 911; Darstellung konzentrierter aus Calciumacetat und Schwefeldioxyd 910; Einfluß von Nichtelektrolyten auf den Dampfdruck in einem Lösungsmittel 51; Gleichgewicht mit Benzol und Wasser 292; Kapillarkonstanten in Mischungen mit Wasser und Einfluß der Zähigkeit auf dieselben 76; Polymerisation der 910; Verteilungskoëffizient zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
Essigsaurer Kalk, Analyse 912.
Ester 884; aromatische, elektrolytische Reduktion 1524; der zweibasischen Säuren, Hydrierung 976.
Esterifizierungen mittels Schwefelsäure 1517.
Estragol, Synthese desselben und anderer aromatischer Derivate mit ungesättigter Seitenkette 1448.
Eucalyptus-Kinos, Fehlen von Gummi und Vorhandensein eines neuen Diglucosides in 1830.
Eucarvon 1113; Umwandlung in Carvacrol 1641.
Euporphin 1855.
Europium 614.
Europiumoxyd 615.
Eutektische Mischungen 84.
Excelsiorkühler mit Excelsiordestillationsaufsatz 394.
Explosionspipette mit Wasserfüllung 384.
Extraktbestimmung von Süßweinen und Fruchtsäften 2155.
Extrakte und Tinkturen, Wertbestimmung der 1839.
Extraktion 392; Apparat zur kontinuierlichen, von Lösungen 395; von Lösungen mit Chloroform 395, 811.
Extraktionsapparat mit Quecksilberverschluß 394.
Extraktionsapparate 395.
Extraktionsbienenwachs 1078.
Extraktionsröhren 395.
Extraktionsverfahren 394.
Extraktor 394.

Fäden, Films und Apprets, Herstellung künstlicher glänzender 1163.
Fäkalfettsäuren, Analyse 1061.

Fäkalspiritus 857.
Färben, gleichzeitiges mit Appretieren, von rohen gesponnenen oder gewebten Gespinstfasern 1813; Theorie des 1796; Versuch zur Theorie desselben 99; von kristallinischen Steinen 1806.
Färberei 1796.
Färbereiprozeß, Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung 99.
Färbereiprozesse 1807.
Färbevorgang, Theorie desselben 99; Theorie des 1804.
Fango, radioaktive Substanz in demselben 199.
Farblacke, Darstellung blauer bis blauschwarzer 2055; lichtechter 2054.
Farbreaktionen 1844.
Farbstoff, Darstellung eines echten blauschwarzen auf der Faser 2054; Darstellung eines schwefelhaltigen blauen 2013; der Blumen von Butea frondosa 1799; schwarzer, der Naphtalinreihe 1797; Darstellung eines gelben 1381.
Farbstoffe, Darstellung benzin- und fettlöslicher 1796; Darstellung blauer substantiver 2011; Darstellung neuer stickstoffhaltiger 1977; Darstellung von Baumwolle direkt bläulicholivgrün bis olivgelbbraun färbenden schwefelhaltigen 2013; Darstellung von orangegelben, von goldgelben bis braunen basischen 2025; Einwirkung niederer Temperaturen 137; natürlich vorkommende 1796; natürliche, in der Färberei noch verwendete, Wertbestimmung der 1798; organische, Beziehung zwischen der chemischen Konstitution derselben und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen 1806; Theorie der 1796; von Rosa gallica 1803; Wirkung des Mercerisierens auf die Affinität zu 1811.
Faser der Futtermittel, Untersuchung derselben und einer versuchsweisen Bestimmung ihrer Komponenten 2147.
Fasern, Gespinste und Gewebe, Bleichen in geschlossenen Kesseln 1874.
Faserstoffe, Bleichen von vegetabilischen 1814.
Fenchylalkohole 1721.
Ferment der umgeschlagenen Weine 2122; esterspaltendes, der Leber, Wirkungsweise der 2127; fettspaltendes, des Darmsaftes 2127; indirekt oxydierendes, Reaktion auf Vanillin und Morphin 2130; proteolytisches, im Blute der Leukämie 2139; Vorkommen eines oxydierenden und reduzierenden in den Pflanzen und die Bedingungen seiner Wirkung 2132; zuckerbildendes, der Leber 2123.
Fermente des Nucleïnstoffwechsels 2135; peptonspaltende, des Pankreas und des Darmes 2137; physikochemische Untersuchungen darüber 330; und Fermentgemische 2111.
Fermentreaktionen, Geschwindigkeit der bei Zusatz chemisch indifferenter Stoffe 2109.
Fermentwirkung und Fermentverlust 338, 2110.
Fermentwirkungen 330, 331.
Ferriacetoverbindungen 698.
Ferrichlorid, Zersetzungspunkte 298.
Ferricyanid 254, 301.
Ferridiacetobromid 698.
Ferridiacetochlorid 698.
Ferridiformylchlorid 698.
Ferrieisen, Bestimmung geringer Mengen mittels Acetylaceton, speziell bei Wasseranalysen angewendet 430.
Ferriphosphat, lösliche kolloidale Form desselben und anderer Phosphate 505.
Ferriphosphit, basisches 697.
Ferrisulfatlösungen 697.
Ferroammoniumsulfat 696.
Ferrobromid, Analyse des 679.
Ferrocyanid 301.
Ferrocyanide des Cadmiums und Zinks, Änderungen in ihrer Zusammensetzung nach der Fällung 563.
Ferrocyankalium, Reaktion des 562.
Ferrocyannatrium, Gewinnung des aus einer Ferrocyancalciumlösung 561.
Ferrocyanwasserstoff 254.
Ferromangan, Kohlenstoffbestimmung im 690.
Ferronatrit 697.
Ferronitrososalze 351.
Ferrophosphor, Darstellung aus Kalkphosphat 499.
Ferrosalzlösungen, Oxydation von 696.
Ferrosilicium 684; thermisches Verhalten von hochprozentigem 684.
Ferrowolfram, Bestimmung des Wolframs im 694.
Feste Körper, Stöchiometrie 77; Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur 84.
Feste Lösungen 84; Molekulargewichtsbestimmungen an, isomorphe Mischungen von Dichlorbenzol mit Dibrombenzol und von Trichlorphenol mit Tribromphenol 93; Untersuchungen über dieselben und den Isomorphismus 94; zwischen Nitro- und Nitrosoderivaten 94; zwischen organischen Verbindungen 96.
Feste Phasen, Strukturänderung in 87; thermometrische Analysen 88.
Fett aus den Früchten der Dipterocarpusarten 1064; Bestimmung in der Butter 1052; Bestimmung mittels

Tetrachlorkohlenstoff 1027; Extraktion des unter Anwendung des Tetrachlorkohlenstoffs als Lösungsmittel 1027; menschliches 1013; Reaktion desselben von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Schweinen mit dem Halphenschen Reagens 1027.
Fettbestimmung in der Milch 1044; Apparat nach Röse 1044.
Fette, Analyse mit Anwendung alkoholischer Kalilauge 1024; Apparat und Methode zur Verseifung konsistenter 1024; belichtete 1013; Glycerinbestimmung in 1026; Hydrolyse und Synthese derselben durch Platinschwarz 320; Kriterien für die Reinheit tierischer und pflanzlicher im Rahmen des deutschen Arzneibuches 1014; Lithiummethode zur Trennung ihrer gesättigten Säuren 1025; pflanzliche 1011; refraktometrische Untersuchung 1015; Selbstspaltung roher tierischer 1019; tierische 1011; Zerlegung des Jodkaliums durch 1013; Zerlegung durch Enzyme 1020.
Fette und Öle, Bestimmung der Jodzahl von 1018; innere Reibung derselben 1016.
Fette und Wachsarten, Bestimmung ihrer Jodzahl nach Wijs 1019.
Fettoleïne, Nachweis von Mineralöl in destillierten 1063.
Fettreihe, Verbindungen der 820.
Fettsäureester, Spaltung in Fettsäuren und Alkohole 1024.
Fettsäureglyceride, gemischte, natürlich vorkommende und gemischte 1011.
Fettsäuren, Bestimmung der gesättigten 1026; Charakterisierung der 908; Löslichkeit einiger Salze der niederen 910.
Fettspaltung durch Enzyme 1019; fermentative 1019.
Fichtenöl, sibirisches 1764; sibirisches, kristallinische Produkte des 1765.
Fichtenteeröl, amerikanisches 1765.
Filmaron, anthelmintisch wirkende Substanz des Filixextraktes 1836.
Filter 402.
Filtrierasbest, Beschaffenheit 359.
Filtrierstativ 402.
Fischöle 1030.
Fisetin, Synthese des 1965; Synthese eines Isomeren des 1966.
Flamme, Elektrochemie derselben 205; Kennzeichnung der 405.
Flammenleitung 205.
Flammenspektra 127; der Alkalimetalle 128.
Flammentemperaturen, die chemische Bestimmung derselben und das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme 118.
Flavanon, Synthese des 1958.
Flavindogenide 1959.
Flavonol, Synthese des 1958.
Flechten, charakteristische Bestandteile der 1816.
Flechtenstoffe 1815, 1816.
Fleischextrakt, Nachweis von Hefeextrakt im 2166.
Fleisch-, Hefen- und andere Extrakte, Untersuchung auf Xanthinkörper 1225.
Fleisch, Haltbarmachung in rohem Zustande 2165; Nachweis von Alkalifluoriden im 2165; stickstoffhaltige Bestandteile des 2165.
Fliegenpilz, Untersuchung des 2156.
Floricin, mit Mineralölen mischbares Produkt aus Ricinusöl 1072.
Flüssige Phase, Gasgesetze 31.
Flüssige Substanzen, Nachweis der Tautomerie an denselben 45.
Flüssigkeiten, Bestimmung der relativen inneren Reibung 41; Erstarrung unterkühlter, freiwillige 38; Molekulargewichte 35; Stöchiometrie 21.
Flüssigkeitsgemische, innere Reibung 42.
Flüssigkeitsthermoregulator 392.
Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässeriger Lösungen unter 0° 210.
Fluor, Analogie mit Sauerstoff 435; Bestimmung 437; Bestimmung in der Martinschlacke 688; Bestimmung in Wein und Bier 870; Dichte des 434; quantitative Bestimmung in den Fluoriden und Verfahren von Wöhler-Fresenius 436.
Fluorammonium, Wirkung auf Gummischläuche 435.
Fluorazone, Farbstoffe, die durch Zersetzung der Amidoazofarbstoffe beim Zusammenschmelzen mit Resorcin entstehen 1797.
Fluorbaryum 652.
Fluorbenzol, Nitrierung des 1323; und Derivate 1322.
Fluorcalcium, kolloidale Eigenschaften 646; Spektrum des im elektrischen Lichtbogen 645.
Fluoren, Bildung von Phenanthren 1296.
Fluorescenz 161, 1259, 1260, 1261; des Natriumdampfes 160; und Lösungsmittel 161.
Fluoride 435, 436, 437.
Fluorindine der Naphtalinreihe 2025.
Fluormethyl 843.
Fluorstrontium 652.
Fluorvanadinverbindungen, Struktur der 535.

Fluorverbindungen, aromatische 1322; Darstellung und physikalische Beschaffenheit 435.
Flußeisen, direkte Erzeugung desselben durch Erhitzen von Eisenerzen mit einem Reduktionsmittel in Blechbüchsen 675; und Stahl, Darstellung von chromarmem im Flammofen aus chromreichem Roheisen 676; und Stahl von geringem Kohlenstoffgehalt, Verfahren zur Kohlung durch Eingießen des flüssigen Metalls in eine Kohlungsmittel enthaltende Form 676.
Flußsäure als Konservierungsmittel 2111; Dampfdichte der 568; Filtration der 436.
Flußspat, Verfahren zum Zerpulvern und Reinigen 645.
Formaldehyd als analytisches Reagens 1093; Anwendung zur Desinfektion von Saatgetreide 1094; Anwesenheit, normale, in den Produkten der Verbrennung und im Rauch 1088; Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen 856; Bestimmung des und seiner Polymeren 1089; Bildung bei der Verbrennung von Tabak 1088; Bildung von 2142; Einwirkung auf anorganische Verbindungen 1089; Einwirkung des auf die diastatische Kraft des Malzes 2112; Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die wässerige Lösung desselben und auf Trioxymethylen 1090; Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen desselben und des Acetaldehyds 1091; Gegenwart und Bestimmung von in der atmosphärischen Luft 1087; Kondensation mit Aceton 1092; Nachweis in Milch 1035; neue Polymere des 1088; Oxydation mit Superoxyden 1091; Reaktionen 1092; Titration des 1089; Verhalten gegen Lösungsmittel 1089.
Formaldehyd-Wismut-Eiweißverbindungen, Darstellung 2077.
Formalin, Analyse 454; Desinfektionsfähigkeit des, in Lösungen 1093.
Formiminoäthyläther, Darstellung 1176.
Formisobutyraldol, Kondensationsprodukte des mit Acetaldehyd 1098.
Formylamidonaphtol, Darstellung 1461.
Formyldimethyldiamidodioxypyrimidin 2018.
Frauenmilch, Kryoskopie der 1048.
Freie Energie, Änderung derselben und Bedeutung des Koëffizienten B im Ausdruck für dieselbe 122.
Friedel-Craftssche Reaktion 1328.
Fruchtäther, Bildung bei der alkoholischen Gärung 2121.
Fruchtsäfte, -sirupe und -marmeladen, Beurteilung der 2154.
Fruchtsaft, Darstellung alkoholfreier Getränke aus 2152
Fructose, Methylphenylhydrazinreaktion der 1130.
Fuconsäure 1127.
Fucose 1127.
Fucus, Hydrolyse von 1127.
Fumarsäuren, stereoisomere Konfiguration derselben und der entsprechenden Acetylenverbindungen 1000.
Furfuran, Sulfaminoderivate des 1873.
Furfurangruppe 1870.
Furfurol, Einwirkung von Methylamin und Dimethylamin auf 1875; Kondensation mit bernsteinsaurem Natrium 1875.
Furfurolphloroglucid, Zusammensetzung des 1876.
Furodiazol, Tolyl- und Benzylderivate desselben und des Thiodiazols 1944; Überführung der sekundär symmetrischen Brombenzoylhydrazide in Derivate desselben und des Thiodiazols 1944.
Furodiazolgruppe 1936.
Fuselöl, Derivate der Amylalkohole aus 860; Entstehung der in ihm vorhandenen höheren Fettsäuren und Alkohole 860; Zusammensetzung von aus Eicheln bei der alkoholischen Gärung erhaltenem 860.
Fuselöle, Ursprung der 860.
Futtermittel, Analyse nach dem Bericht der Internationalen Kommission 509.

Gadolinit, chemische Zusammensetzung einer chemischen Abart desselben und ihrer Einsprenglinge 599.
Gadolinium 614; Atomvolumen des 606; eine ihm benachbarte Yttererde 615.
Gadoliniumoxyd 615; Darstellung von reinem 614.
Gärende Flüssigkeiten, Einfluß der Metalle auf 2121.
Gärkolbenaufsatz 401.
Gärkraft, Einfluß starker Salzlösungen auf die 2122.
Gär- und Maischführung, Verbesserung mittels unterschwefligsaurer Salze 878.
Gärung, alkoholische, Bildung des Glycerins 2121; Bildung von Schwefelwasserstoff bei der 2120; thermische Vorgänge 2120; Fruchtätherbildung bei der 2121; im Tierorganismus und die Isolierung gärungserregender Enzyme aus Tiergeweben 2115; Verhältnis von Alkohol zur Kohlensäure im Verlaufe der 2120.

Gärungen, Wirkung der Oxydationsmittel auf die Reinheit der industriellen 2121.
Gärungsmilchsäure, Spaltung in ihre optisch-aktiven Komponenten 935.
Gärungssaccharimeter 1211.
Gärungsvorgänge 2109.
Galactose, Alkylierung der 1137; Birotation der 1136.
Galalith 2088; und Celluloid 2089.
Galangin, Isomeres des 1961; Synthese des 1960.
Galbanumsäure 1819.
Galle des Moschusochsen, Untersuchung 2161.
Gallenfarbstoff, Modifikation der Gmelinschen Reaktion zum Nachweis des 1801.
Gallensaure Alkalien der Rindergalle 2161.
Gallerte, Doppelbrechung beim Aufquellen und Schrumpfen 105; Niederschlagsbildung in 112.
Galloflavin und Resoflavin 1801.
Gallorubin 1896.
Gallusgerbsäure, Bestimmung 1605; Nachweis auf der Faser 1810.
Gallussäure, Bestimmung 1605.
Galvanische Elemente, Polarisation derselben bei Gegenwart von festem Salz 241; zur Theorie der umkehrbaren 232.
Galvanisches Element 238; bei dem das Hinüberwandern der Depolarisationsflüssigkeit nach der negativen Polelektrode durch eine flüssigkeitsdurchlässige metallische Zwischenwand gehemmt wird 238.
Galvanoplastik, Anwendung für nicht leitende Gegenstände 266; chemisches und praktisches Studium der hauptsächlichen Bäder 265.
Galvanostegie, Zusammensetzung einiger Bäder 265, 266.
Gas, Ausdehnungsarbeit eines dissoziierenden 23; Gehalt an Feuchtigkeit nach dem Trocknen mit Phosphorpentoxyd 381; Reinigung des 547.
Gasanalyse durch fraktionierte Verbrennung über Palladiumasbest 381; Fortschritte 380; technische, Gasmeß- und Absorptionsbürette für die 384; vollständige, mittels Druckmessung 381.
Gasaustausch zwischen der Atmosphäre und von den Wurzeln getrennten Pflanzen im Dunkeln 2144.
Gasbüretten, modifizierte 384.
Gase, Abscheidung aus der Luft ohne Verflüssigung 28; Absorption durch Koks und Holzkohle 28; Absorption und Wärmeentwickelung von in Holzkohle bei niedrigen Temperaturen okkludierten 27; Anwesenheit, wahrscheinliche der neu entdeckten der Erdatmosphäre in der Sonne 17; Apparat zur akustischen Bestimmung ihrer Dichte 23; Apparat zur Darstellung reiner 387; Darstellung und Verdichtung reiner für experimentelle Zwecke 29; der Luft, direkte Trennung der flüchtigsten ohne Verflüssigung 468; Gewinnung der neuen 154; Leitfähigkeit in einer Flamme 205; Löslichkeit derselben in Flüssigkeiten 267; Messung der Beweglichkeiten in denselben mit einer Nullmethode 204; Reinigung und Trocknung von heißen 21; Stöchiometrie 21; Temperaturmessungen bei der Siedepunktsbestimmung verflüssigter 29; unvollständige Verbrennung derselben und das Wesen des Leuchtens der Flamme 548; Verdichtung an der Wand der Gefäße 22; Zustandsgleichung 21.
Gaselektrode, Einfluß des Druckes auf ihre elektromotorische Kraft 227.
Gasentwickler zur kontinuierlichen Darstellung größerer Mengen Gas für Laboratoriumszwecke 388.
Gasentwickelungsapparat, tragbarer 388.
Gasentwickelungsapparate 387, 388.
Gaserzeuger, intermittierender, für den Laboratoriumsgebrauch 388.
Gasgemisch, Darstellung eines zu Glühlicht wie zu offenen Flammen verwendbaren 549.
Gasgemische, Fraktionierung verflüssigter 29; Verflüssigung 30.
Gasgesetze, Mechanisches Modell zu ihrer Illustration 403.
Gasindustrie, Fortschritte 546.
Gaskonstanten, Wert, wahrscheinlicher derselben 22.
Gasmeßbürette für die technische Gasanalyse 384.
Gasmesser, Ursache der Korrosion der 547.
Gasometrische Analysen, Verwendung von Hydrazinsulfat 382.
Gasometrische Bestimmungen im Gaskolben 381.
Gassammelwanne für Vorlesungszwecke 389.
Gasscheidung, Prinzipien derselben durch Zentrifugalkraft 26.
Gasspektra, Entstehung der elektrischen 131.
Gasvolumeter 383.
Gaswaschapparat 389.
Gebläsebrenner 390.
Gefrierpunkt, Erniedrigung in verdünnten Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte 62.

Gefrierpunktsbestimmung, Modifikation 57.
Gefrierpunktserniedrigung, molekulare, von Wasser, durch sehr konzentrierte Salzlösungen 59.
Gefriertemperaturen von Lösungen als konstant verbleibende Temperaturen 56.
Gelatine, Spaltung der 2106; und Gelatoidfolien, Verfahren, um denselben spiegelnden Hochglanz zu geben 2107.
Gelatinöse Masse zum Entfernen von Farbe und Firnis 1079.
Gelöste Körper, Brechungsvermögen und Näherungsgesetze desselben 141.
Gemische von Silbernitrat und Kaliumnitrat, Erstarrung und Umwandlungen 85.
Geraniole, Darstellung von α-substituierten 863.
Geraniumöle von Cannes 1765.
Gerbflüssigkeiten, Bestimmung von freier Schwefelsäure in 1827.
Gerbmaterialien, Analyse und hydrostatische Wage zur Kontrolle 1826; Einfluß der in natürlichen Wässern vorkommenden Chloride auf die Auslaugung der 1825; Extraktion von pflanzlichen 1824; und Gerbextrakte, Zusammensetzung der aus ihnen hergestellten Brühen von gleicher Konzentration 1824.
Gerbstoff, Analyse des und Wirkung auf die Lederfabrikation 1825; Bestimmung 1826; Bestimmung in Drogen 1827; Bestimmung ohne Hautpulver 1826; des Gerstenkorns 1823; Umwandlungen in den Lösungen 1825; Veränderlichkeit seines Gehaltes in aus verschiedenen Gerbmaterialien und Gerbextrakten hergestellten Brühen 1824.
Gerbstoffe 1815; Einfluß der in natürlichen Wässern enthaltenen Chloride und Sulfate auf die Ausziehbarkeit der 1825.
Gerbstoffextrakte, Verhalten von Salzen der schwefligen Säure in denselben bei Gegenwart von Luft 1824.
Gerinnungsenzyme 2133.
Gerste, Bestimmung des Eiweißgehaltes der 2152; Extraktbestimmung in 2151.
Geruch organischer Verbindungen 809.
Geschwindigkeit der Ätherbildung, Einfluß des Wassers darauf und Verteilung von Natrium zwischen Wasser und Methyl- bzw. Äthylalkohol 318; der Auflösung von Salzen in ihren wässerigen Lösungen 315.
Gesetz der geraden Mittellinie 35; von Regnault 276.
Gespinstfasern, Verfahren zum Rotten und Entbasten von pflanzlichen 1815.
Getreide, Nahrungsmittel aus 2148; und Mehle, katalytische Eigenschaften der 2129.
Getreidekörner, Säurebestimmung der 2148.
Getreidemehl, Wicken in demselben und in der menschlichen Nahrung 2149.
Gewebe, Gründe für die Veränderung derselben bei der Desinfektion in der Dampfkammer und durch schweflige Säure 1815; normale menschliche, Vorkommen von Arsen in 2159; tierische, oxydative Leistungen der 2131; Zustand des Wassers in 106.
Gewichtsänderungen, vermeintliche, bei chemischen Reaktionen 8.
Gewichtsanalyse 359.
Gewichtsgesetze in der Chemie und die Atomtheorie 10.
Gifte, forensisch-chemischer Nachweis in den Rückständen verbrannter Leichen 363.
Giftstoff 1818.
Gingergrasöl, Vorkommen von Dihydrocuminalkohol im 1766.
Gips 283; Darstellung von bindefähigem 647; Hydratation des 647.
Gipsmörtel, Treiben des 647.
Gläser, Klassifikation zu chemischem Gebrauche 571.
Glas, Ätzdruckfarbe zum Ätzen von 573; elektrochemische Bestimmung seiner Angreifbarkeit 572; Schmelzen desselben mittels Elektroden 391; Untersuchung des 571; Wirkung gewisser Gase auf dasselbe in der Nähe erhitzter Metalle 572.
Glasbildung 82.
Glasblasen, Anleitung im 3.
Glaserit, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Untersuchungen über Isomorphie 282.
Glaserkitt, Darstellung 1062.
Glasröhren, Widerstandsfähigkeit gegen Druck 572.
Gleichgewicht bivarianter Systeme, Stabilität desselben 275; chemisches 273, 287; Apparat zu seiner Demonstration 404; thermodynamische Herleitung seiner physikalisch-chemischen Bedingungen 274; zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf 301; $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 291; $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$ 299.
Gleichgewichte multivarianter Systeme, Stabilität derselben 276; stark dissoziierter Säuren, Messungen und Berechnungen 293.
Gleichgewichtsfaktoren, Kapillardruck und Schwere 274.

Gleichgewichtskonstante einer und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln 292.
Gleichgewichtsverschiebung durch Änderung des Druckes, Gesetz derselben 289.
Gliadin, Bestimmung im Weizenmehl mit dem Polariskop 2090.
Globuline 2085.
Glockenverfahren zur Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride 255.
Glucoproteïde 2103.
Glucose, Birotation der 1131; Einfluß inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der 1131; Gegenwart in Tanninlösungen 1146; Indikatorreaktionen bei der Bestimmung derselben mit Fehlingscher Lösung 1135; Natriumsulfid als Indikator bei der Bestimmung derselben durch Fehlingsche Flüssigkeit 1134; d-, gegenseitige Umwandl. der beiden stereoisomeren Pentacetate der 1134; und Galactose, Gleichgewicht in Lösungen von 1132.
Glucosen, stereoisomere, und die Hydrolyse von Glucosidacetaten 1133.
Glucoside 1828.
Glühfrischen, Verfahren dazu mit Hilfe einer in der Hitze Sauerstoff entwickelnden Säuremischung 677.
Glühkörper, Darstellung für elektrisches Licht 588; für elektrische Lampen 538.
Glutaconsäureester, Synthese von Benzolderivaten aus 1608.
Glutamin 1205.
Glutokyrin 2084.
Glyceride, höhere 1025; Lösungen von Essigsäure und 1050.
Glycerin, Analyse 867; Bestimmung des Gehalts in Glycerinlösungen auf Grund des spezifischen Gewichtes 868; Bestimmung in Fetten 1026; Bestimmung in Wein 874; Bildung bei der alkoholischen Gärung 2121; Phosphorsäureester des 892; vergleichende Bestimmungen nach dem Kalkverfahren und der Jodidmethode 868; Vorkommen von freiem im normalen Blute 2102.
Glycerine, Einwirkung der Schwefelsäure auf einige durch Oxydation der ungesättigten tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}.OH$ mit einem „Allyl"-Radikal erhaltene 867.
Glycerinophosphate, saure 892.
Glycerinsäure, d- und l- 974.
Glycerinsäurereihe, Untersuchungen 1188.
Glycocoll, Einwirkung von Phenylcarbaminsäureazid 1540; Kondensation mit Methylsalicylaldehyd 1527; Reaktion von Bromdinitrobenzol auf 1394.
Glycocollester, freiwillige Zersetzung des 1184.
Glycocyamidin 1200.
Glycocyamin 1200.
Glycogen, Analyse, abgekürzte 1156; Molekulargewicht des 1156; reines 1155; Wanderung unter dem Einflusse des elektrischen Stromes 1156.
Glycogenlösungen, ultramikroskopische Beobachtungen an reinen 109.
Glycolbromacetin, Kondensation mit Acetessigestern und Acetondicarbonsäureestern 959.
Glycol-Glycerinreihe, Dissoziationsvorgänge 863.
Glycolphosphorsäureester 893.
Glycolsäureanilidcarbonsäure, Darstellung 1552.
Glycolsäurenitril, Derivate des 1233.
Glycuronsäure, Nachweis durch die Orcinprobe von Bial 946.
Glycuronsäuresemicarbazon, Schmelzpunkt 946.
Glyoxalingruppe 1928.
Glyoxylsäure 944; Geschichte derselben 943.
Glyoxylureïde, Allantoin und Allantosäure 1219.
Gold 785; Atomgewichte 20; Einfluß des Sonnenlichtes auf seine Auflösung in wässerigem Cyankalium 788; Einwirkung der Salzsäure 163; elektrolytische Bestimmung und Trennung 791; Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Mengen 791; flüssiges Hydrosol des 789; kolloidales 789; Kompressibilität 80; Löslichkeit in oxydierenden Reagenzien 788; Metallurgie des am Witwatersrand, Fortschritte während der letzten fünf Jahre 785; mikrochemischer Nachweis des mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser 790; Schmelzpunkt des 787; Schmelzpunkt desselben und die Ausdehnung einiger Gase zwischen 0 und 1000° 119; Verhalten seiner roten kolloidalen Lösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyte 788; Versuche über Legierungen mit Platin und Silber 793.
Gold-Ammoniumpolysulfid 452.
Goldblättchen 788.
Golderze 785.
Gold-Gelatinepräparate und Ursachen ihrer Farbenänderungen 789.
Gold-Kupfer- und Gold-Silberlegierungen, Dichte beider 792.
Gold-Platin-Silberlegierungen 792.
Goldschwefel 529; Bestimmung des freien Schwefels in demselben für die Gummifabrikation 529.
Gordait 697.

ouadeloupejaborandiblätter 1863.
raphit, Vorkommen im Meteoriten von Cañon Diablo 538.
raphitoxyd 539.
raphitsäure 539.
ravitation und chemische Wirkung 8.
rignardsche Reaktion, Anwendung auf die Halogenäther der tertiären Alkohole 1251; Theorie der 1250.
ruppierung-N.C.N-, Verhalten gegen Acylierungsmittel 1928.
uajacol, Destillation mit Bleioxyd 1463; Einfluß gewisser Salze und organischer Verbindungen auf seine Oxydation 314.
uajakreaktion 332; des Blutes 332; des kolloidalen Platins 332.
uanase 2135.
uanidin, Nachweis des unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern 1199, 2082.
uanidine, aromatisch substituierte, Darstellung aus Cyanamid 1415.
ummi, Analyse 1150; arabischer, Unverträglichkeit des wegen seiner oxydierenden Eigenschaften 1158; von Mangifera indica L. und von Cochlospermum gossypium D. C. 1158.
ummisorten des Handels, Unterscheidung 1787.
ußeisen, Kohlenstoffbestimmung im 690; Manganbestimmung des 708.
uttapercha, Analyse 1785; Entvulkanisieren von 1782; Identifizierung mit anderen Gummisorten mit Hilfe ihrer Harze 1778; von den Philippinen 1776.
uttaperchaharze, Konstitution 1777.
ymnemablätter 1820.
ynocardiaöl 1067.
ynocardin, neues cyanbildendes Glucosid 1830.

Iaare, Färben von 1810.
Iämase, Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds durch dieselbe unter der Einwirkung von Giften 334.
Iämateïn und Hämalaun 1802.
Iämatin, Darstellung 2098.
Iämatoxylin und Brasilin 1801.
Iämin, Einwirkung von siedendem Anilin 2099; β- 2099.
Iämine, Darstellung 2098.
Iämochrom 306.
Iämocyanin 2099.
Iämoglobin 2092; des Blutes, Konstitution desselben und die angenommene Existenz des Schwefelcyaneisens im 2095; Sauerstoffaufnahme des aus dem Blute dargestellten 2096; Sauerstoffaufnahme desselben und theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse dabei 305, 306; theoretische Behandlung der Kohlensäurebildung des 2097; theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme des 2096.
Hämolysine 287.
Hämopyrrol, Synthese von 1882.
Härtebestimmungsmethode für Wässer 429.
Härtungsvorgänge 91.
Häute, Verfahren zum Entkalken von 1828.
Hagebutte, Untersuchung der 2155.
Halbschattenpolarimeter 1145.
Halogenäther der tertiären Alkohole, Anwendung der Grignardschen Reaktion auf die 1251.
Halogenalkyle, Reaktion mit Natriumthiosulfat 318.
Halogenalkylverbindungen, Einwirkung der drei- und fünfwertigen Metalloide auf 1243.
Halogenderivate 1314; der Kohlenwasserstoffe 843.
Halogene 434; Bestimmung der in organischen Körpern 815; flüssige Hydride derselben als leitende Lösungsmittel 215, 216.
Halogennitrobenzaldehyde, Darstellung 1619.
Halogensalze, durch Schmelzen verursachter gegenseitiger Austausch bei Gemischen derselben 298; Einzelpotentiale derselben 231.
Halogensaure Salze, Verfahren zur Darstellung durch Elektrolyse von Halogensalzlösungen 440.
Halogensilber, Hydrosole der 783.
Halogensilbergelatine, Darstellung von lichtempfindlicher 176.
Halogenverbindungen, Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf 1344; Kristallographie organischer 1438.
Haloidverbindungen, Einwirkung von verdünnter Salpetersäure 849.
Halphensches Reagens, Reaktion desselben mit Fett von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Schweinen 1027.
Handelsblei, Analyse des 748.
Harn, Analyse 1207; Bestimmung der Chloride und des Ammoniaks im 1208; Bestimmung des Glycerins im 1209; Bestimmung und Nachweis sehr geringer Quecksilbermengen im Harn unter Zuhilfenahme der Nernstwage 1209; Diazoreaktion des 1215; elektrische Leitfähigkeit und chemische Zusammensetzung des 1207; gasometrische Methode zur Zuckerbestimmung im 1210; Gefrierpunkts- und

Leitfähigkeitsbestimmung in einigen pharmakologischen Ergebnissen 61, 1207; Größe und Bestimmung des „nicht bestimmten Organischen" im normalen 1209; kolorimetrische Zuckerbestimmung und Eiweißmessung im 1210; Nachweis des Acetons 1210; Nachweis von Cyrogenin 1215; Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im 1214; Nachweis von Urobilin im 1215; Nachweis und Bestimmung von Aminosäuren 1211; Nachweis und Bestimmung von Eiweiß 1217; Phosphormolybdänreaktion des 1215; Reaktion des bei der Behandlung mit Resorcin 1209; Reaktion des menschlichen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen 1208; Reinigung des vor der Harnstoffbestimmung 1211; Roberts densimetrische Methode zur Bestimmung des Zuckers im 1210; Toxin, neues des 1218; Vorkommen von Aminosäuren im, besonders bei Gicht 1211; und der Stoffwechsel der Herbivoren, Vorkommen von Allantoin . Indikanbestimmung 1212, 1216.

Harnchromogen nach subkutanen Skatolinjektionen 1215.

Harne, Nachweis von Eiweiß im sauren nach Alkalisierung 1218.

Harneiweiß 1216.

Harneiweißstoffe, klinische Methode zur Trennung und Bestimmung derselben 1217.

Harnindoxyl, Bestimmung des 1216.

Harnsäure, Bestimmung im Urin 1213; Bildung in Gewebsauszügen 2135; Einwirkung von Jodsäure auf 1213; Oxydation in alkalischer Lösung 1230; Verhalten der im Harn und die Wirkung der Alkalien auf die Löslichkeit 1213.

Harnsäuregruppe 1222.

Harnstoff, Einwirkung von nascierendem Natriumhypobromit auf den Stickstoff des 1212; fermentative Bildung 2134; Sauerstoffäther des 1406; und Ureïn 1212.

Harnstoffe, trisubstituierte, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 1411.

Hartblei, Bestimmung von Antimon im 749.

Harzbalsame, Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln unter Bezugnahme auf die Vorschriften des D. A. B. IV. 1787.

Harze 1787; der Elemigruppe 1789; in karthaginiensischen Sarkophagen gefundene 1788; Strahlen 202; Wertbestimmung derselben und der Balsame 1787.

Harzleim, Analyse 1061.

Harzöle, Darstellung leicht und haltbar emulgierender 1792.

Harzsäuren der Koniferen 1791.

Hefe 2116; Atmung und Atmungsenzyme 2118; aus dem Zuckerrohr von Nicaragua 2117; Bestandteile der 2117; Darstellung glycogenarmer und deren Anwendung zum Zuckernachweis im Harn 2117; Gärung und Atmung verschiedener Arten in Rollkulturen 2119; Gärversuche mit Preßsaft aus obergäriger 2120; Gaswechsel abgetöteter auf verschiedenen Substraten 2114.

Hefeextrakt, Abscheidung von Eiweiß aus 2095; Nachweis im Fleischextrakt 2166.

Hefefermente 2135.

Hefekatalase 2129.

Hefen, wilde 2116; wilde, Bestimmung ihrer Anzahl in der Stellhefe mittels Vortrocknung durch Chlorcalcium 2117.

Hefenernte, Bestimmung derselben aus der Stickstoffaufnahme der Hefe und die Beziehung zwischen Alkoholbildung und Stickstoffaufnahme 2116.

Hefenucleïnsäure, Spaltung durch Bakterien 2094.

Hefeoxydase 2129.

Hefereduktasen, Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch das Philothion 2132.

Heilsera, Darstellung mittels Pflanzenpollenkörnern 2081.

Heilserum, Darstellung 2081.

Heiß-kalte Röhre, Theorie derselben 290; Versuche im elektrischen Ofen 291.

Heißwassertrichter 401.

Heizvorrichtung, elektrische, für Laboratorien 391.

Heizvorrichtungen 390.

Helium, Beziehung zur Radioaktivität 200; Bildung aus Radium 184, 185; Diffusion mit Argon 27; Spektrum desselben im Ultraviolett 132; Verflüssigung 469.

Hempelscher Apparat, feststehender 384.

Heptanaphtylene 1265.

Heringslake, Purinbasen der 1226.

Herniaria glabra, wirksames Prinzip der 1837.

Heroinum hydrochloricum 1855.

Heteropteris pauciflora Juss., Wurzel der zur Verfälschung der Ipecacuanha und ein hochmolekulares Kohlehydrat aus derselben 1820.

Heteroxanthin, Vorkommen im normalen Hundeharn 1213.
Hetralin 1463.
Hexahydrotoluylaldehyd 1610.
Hexamethylencarbonsäurenitril 1515.
Hexamethylrosanilin, Einwirkung niederer Temperaturen 137.
Hexaphenyläthan und Bistriphenylmethyl 1309.
Hexaphenylxylol, Derivate des 1310.
Hexapyridinmanganbromid 351.
Hexensäuren 923.
Hexonbasen, Vorkommen in den Knollen der Kartoffel und der Dahlie 1202.
Hexosen, Reaktionen der 1129.
Hexylaticonsäure, Oxydation der 992.
Hexylitaconsäure, Oxydation der 992.
Hilfsbeizen, Reduktionsvermögen der 1809.
Himbeersaft, Beurteilung des 2154.
Hippurazid, Bildung von Asparaginsäureketten mit 1536; Bildung von Glycylketten mit 1532, 1533; Einwirkung auf α-Alanin 1534; Kettenbildung mit β-Amino-α-oxypropionsäure und β-Aminobuttersäure 1538.
Hippursäure, Kondensation mit Brenztraubensäure 1531.
Hippurylaminobuttersäure 1540.
Hippurylphenylalanin 1540.
Histidin, Konstitution des 1202.
Histon, chemische Natur desselben und der Proteïde, aus denen es gewonnen wird 2091.
Histone 2085.
Histoxyme, hemmender Einfluß fremder Moleküle bei der Wirkung derselben auf Amide und Glucoside 2111.
Hochofengichtgase, Ausnutzung ungereinigter 679.
Hochofenprozeß, Theorie des 675.
Hochofenschlacke, granulierte 579; und Zement im Lichte der Zulkowskischen Theorie 578.
Hochtemperaturnormalen (High Temperature Standards) des physikalischen Nationallaboratoriums. Ein Beitrag zur Vergleichung von Platinthermometern, Thermoelementen mit dem Gasthermometer 114.
Holz, Konservierung des 1164; Verhalten schwefligsaurer Salze gegen dasselbe und gegen Gerbstoffe 1164.
Holzkohle, Gasabsorption durch dieselbe 28.
Holzkohlenroheisen, titanhaltiges von Turrach 684.
Homologe Reihen, Regelmäßigkeiten 44.
Homologe Verbindungen, Siedepunkte 43.
Hornartige Masse, Darstellung 2088.
Hornartige Produkte, Herstellung 1168.
Hülsenfrüchte, gefärbte 2153.
Hüttenkunde, Anwendung der Metallographie 341.
Humusgehalt des Bodens, volumetrische Bestimmung des mit Chamäleon 2147.
Humussäuren 1160.
Hundeharn, Vorkommen von Heteroxanthin im normalen 1213.
Hydrargyrum oxycyanatum 778.
Hydrastinin, Konstitution des 1841; und Cotarnin, Kondensationen mit Ketonen 1857.
Hydratationsvorgänge 91.
Hydrate, Vorkommen in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten 64; Vorkommen in Lösungen gewisser Nichtelektrolyte und Nichtexistenz in Lösungen organischer Säuren 65; und Carbonate der Erdalkalimetalle, Einwirkung von Kohlensäure auf 619.
Hydraulische Bindemittel, Verhalten der im Meerwasser 585.
Hydrazide der n-Buttersäure, Überführung derselben in heterocyklische Verbindungen 1943; der Propionsäure und Isovaleriansäure, Überführung in heterocyklische Verbindungen 1942.
Hydrazin, Acetyl- und Benzoylderivate desselben und ihre Überführung in heterocyklische Verbindungen 1942; Bestimmung desselben und einiger seiner Derivate 479; Diazotierung des 1241.
Hydrazincarbonsäure 1197.
Hydrazinderivate, Überführung in heterocyklische Verbindungen 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947.
Hydrazine 2055; Anlagerung von Alkylisocyanaten und Senfölen an primäre 2057.
Hydrazinhydrat, Dampfdichte, Katalyse des 478.
Hydrazinsulfat, Verwendung bei der Bestimmung von oxydierenden Substanzen 383; Verwendung bei gasometrischen Analysen 382.
Hydrazinverbindungen, Überführung in heterocyklische Verbindungen 1942, 1943, 1944.
Hydrazobenzol 324.
Hydrazone 2055; Schmelzpunkte der 1127; und Osazone, gegenseitige Verdrängung der Hydrazinreste in 1126.
Hydrazosäuren, Einwirkung von Senfölen und Isocyanaten auf 1929.
Hydrazoverbindungen 2037.
Hydride, flüssige, von Phosphor, Schwefel und der Halogene als leitende Lösungsmittel 215, 216.
Hydrindamin, d- und l-, cis-π-Camphanate von 1387.
Hydroaromatische Substanzen 1267.

Hydrocellulose 1161.
Hydrochinon, Vorkommen im Birnbaum 1467.
Hydrochinonentwickler, chemische Reaktionen 173.
Hydrocinnamylidenmalonsäuren, isomere 1596.
Hydrodiffusion von Elektrolyten 73.
Hydrolytische Spaltung, jodometrische Bestimmung des Grades derselben 302.
Hydroschweflige Säure, elektrolytische Darstellung ihres Natrium- und Calciumsalzes 453.
Hydroschwefligsaure Salze, Analyse ihrer Lösungen 454.
Hydroschwefligsaures Natrium, Einwirkung auf Metallsalze 454.
Hydrosol des Silbercarbonats, -phosphats und -sulfids 783.
Hydrosole des Goldes 789; der Halogensilber 783.
Hydrosulfite 453; Ätzen der Baumwollfärbungen mit 1901.
Hydroxamsäuren 847.
Hydroxylamin, Bestimmung durch Eisenalaun und Kaliumpermanganat 482; volumetrische Bestimmung mittels dreiwertigen Titans 482; und Bromcyan 1415.
Hydroxylamindisulfonat 482.
Hydroxylamine 1989.
Hydroxylamintrisulfonate 482.
Hydroxylgruppen, Bestimmung in organischen Substanzen 817.
Hydroxylverbindungen, aromatische, Einwirkung schwefligsaurer Salze auf 1365, 1366.
Hydroxysäuren, $\beta\gamma$-, ungesättigte α-, Reaktionsmechanismus bei ihrer Umlagerung in die isomeren γ-Ketonsäuren 1581.
Hylotrope Körper 9.
Hypochlorite, Theorie derselben 440.
Hypoxanthin, Synthese des 1226.

Imidazole, Diazoaminoverbindungen derselben und der Purinsubstanzen 2036.
Imidazolgruppe 1928.
Imidcharakter, Verbindungen mit 1420.
Imine des Chinons 1688.
Iminoester und verwandte Verbindungen, die den substituierten Oxamestern entsprechen 1395.
Iminoverbindungen, Bildung und Reaktionen von 1977.
Immediatreinblau 2015.
Indazole, Bildung aus nitrierten orthomethylierten Aminen 1921.
Indazolgruppe 1907.
Indazylderivate, Bildung der 1925, 1926; Bildung aus Azokörpern mit orthosubstituierter Alkoholgruppe 1924.
Indifferente Punkte 276.
Indigo, Ätzen desselben mit Ferricyankalium und Ätznatron 312; Ätzen von mit Ferricyankalium und Ätznatron 1901; Bestimmung des 1900; Darstellung 1898; in trockenen Stücken 1898; von Bromderivaten der Homologen des 1904; von bromiertem 1903; Gewinnung des aus den durch Einwirkung von Alkaliamiden auf Phenylglycin und seine Abkömmlinge erhältlichen Leukoschmelzen 1898; Reduktion der Bromsubstitutionsprodukte von 1903; Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestellten; Oxydation des mittels Chamäleon; Chemie des 1899; Verfahren zur Erzeugung eines Rosa auf 1902.
Indigoätzbad, saures, ohne Oxalsäure 1902.
Indigofarbstoffe, Darstellung von Bromsubstitutionsprodukten der 1903.
Indigohydrosulfitküpen, Darstellung 1900.
Indigoleukoverbindung, Darstellung 1895.
Indigopflanze, Gärung der 1897.
Indigoreduktion 1900.
Indikanbestimmung im Harn 1212, 1216.
Indikator, neuer, für die Alkalimetrie 371; Verwendung des zum Nachweis der Borsäure im allgemeinen und besonders in Nahrungsmitteln 657.
Indikatoren 304; Anwendung zur Bestimmung des H-Gehaltes einer Lösung 370; Anwendung zur Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit 369; der Acidimetrie und Alkalimetrie 369; gemischte 370.
Indium 732; Atomgewicht und Elektrochemisches 745; Kristallform desselben und seine Stellung im periodischen System 745.
Indiumchloridtripyridin 747.
Indiumdibromid 745.
Indiumfluorid 745.
Indiumhydroxyd 747.
Indiumoxychlorid 745.
Indiumoxyd 745.
Indiumoxydhydrat 746.
Indiumsulfür 746.
Indol, Darstellung 1887; Darstellung aus Indoxyl 1887.
Indolfarbstoffe 1888.
Indolgruppe 1887; Konstitution derselben im Eiweiß und die Quelle der Kynurensäure 1893.
Indophenine 1879.

dopheninreaktion 1878.
dophtalon 1888.
doxylfarbstoffe, Entstehung der 1216.
doxylsäure und Indoxyl, Darstellung 1894.
dustrie Deutschlands, Kraftquellen 7.
tramolekulare und ursprünglich reversible Umwandlungen, die sich über längere Zeitperioden erstrecken 289.
ulin 1156.
version des Milchzuckers 337; von Rohrzucker 321.
vertase, Einfluß der Wasserstoffionen auf die des Aspergillus niger 2115.
vertin 2114; Einfluß der Elektrolyte auf die Wirkung des 2115; Wirkung auf Saccharose 330.
vertzucker, Bestimmung in der Milch 1046.
n, Begriff desselben 150.
nen, neue Art derselben 206; Theorie der beweglichen 68; Veranschaulichung des Verhaltens und der Wirkungsweise 404.
nengeschwindigkeit, Definition der spezifischen 204.
nenkonzentrationen, Elektrodenvorgänge und Potentialbildung bei minimalen 15.
nenlehre 67.
nenreaktionen in der organischen Chemie 320, 1024.
nenwanderung, einseitige und nicht parallele Wanderung von Anionen und Kationen 250; im Methylalkohol als Lösungsmittel 220.
nisation in Gasen, Vergleich der durch Röntgen- und Radiumstrahlen hervorgerufenen 187.
nisierung und chemische Verbindung 215; in den flüssigen Halogenhydriden und in Schwefelwasserstoff 215.
nisierungswärme und Lösungsdruck der Metalle, Beziehung zwischen beiden 230.
noplastik, Gewinnung dünner Kupferblättchen 79.
ridiumammoniumalaun 796.
ridiumcäsiumalaun 795.
ridiumkaliumalaun 796.
ridiumrubidiumalaun 795.
ridiumsesquisulfat und seine Alaune 795.
ridiumthalliumalaun 796.
satin, Reduktion des 1895.
soäpfelsäure, β- 1002.
soamenylbenzol 1283.
soamenyltoluol 1283.
soamylalkohol, synthetischer 859.
sobrenzschleimsäure 1872.
sobuttersäure, Überführung der in heterocyklische Verbindungen 1943.
Isobutylen, Einwirkung von Brom 836; Einwirkung von Chlor 833; Reihenfolge der Anlagerung von Chlorjod 837.
Isobutylitaconsäure, Einwirkung von Brom auf 994.
Isocaprolacton, Synthese und Derivate des 942.
Isocaproylessigester, Homologe des 966.
Isocarbostyrilderivate mit m-substituiertem Benzolkern 1999.
Isochinolingruppe 2003.
Isochinolinreihe, Darstellung von Alkaloiden der 1859.
Isochinophtalone 1995.
Isodypnopinakolin, Wasserabspaltung von 1664.
Isoerucasäure 926.
Isoeugenoläthyläther 1468.
Isoform 1437.
Isokreatinin, Identität mit Kreatinin 1201.
Isoliermassen für elektrische Zwecke 910.
Isomaltose 1137.
Isomerie, dynamische, Löslichkeit als Mittel zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse 1132.
Isomerisation 806.
Isomorphe Mischungen, Kristallisationsgeschwindigkeit 95.
Isonitrile, Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen 1400.
Isonitrosoacetessigsäureäthylester, Bestimmung der Leitfähigkeit an den Na-Salzen desselben 123; Neutralisationswärme 123.
Isonitrosoacetophenonnatrium, Umwandlung in Natriumbenzoat und Cyanwasserstoffsäure 1646.
Isonitrosocampher 1732.
Isonitrosocyanessigsäure, Neutralisationswärme 123.
Isonitrosocyanessigsäureäthylester, Neutralisationswärme 123.
Isonitrosocyanessigsäuremethylester, Bestimmung der Leitfähigkeit an den Na-Salzen desselben 123; Neutralisationswärme 123.
Isonitrosoessigsäureester 912.
Isonitrosoketone, Semicarbazone der 1116.
Isonitrosonitrosaminobuttersäureester 1186.
Isopilocarpin, Schmelzen mit Ätzkali 1863.
Isopropylacetaldehyd, Aldol des synthetischen 1098.
Isopropylalkohol, Umwandlung in Isopropyläther durch Schwefelsäure 858.
Isopyrophtalon, zur Frage der Existenz des 1987.

Isorhodeose, zweite Methylpentose aus Convolvulin 1128.
Isosafrol, neue Synthese 1635.
Isoserin, Bildung aus Diaminopropionsäure 1188.
Isostilbazolin, Darstellung 1992.
Isovalerylessigester, Homologe des 965.
Isoxazole 1100; Synthese der 1936.
Isoxime 1639.
Isozimtsäure 1562.
Itaconsäure, Kondensation mit Benzaldehyd 998.

Jasminblütenöl, ätherisches 1766.
Javaindigo, Bestandteil des 1899.
Jod, Atomgewicht 444, 445; Bestimmung neben Brom und Chlor 447; Einstellung von Lösungen desselben 375; maßanalytische Bestimmung 447; Natur seiner Lösung in Jodkaliumlösung 445; quantitative Bestimmung desselben in löslichen Jodiden und in Gemischen mit Bromiden und Chloriden 448; Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
Jodacetylen, Mono- 846.
Jodalkyle, chemische Dynamik derselben 319.
Jodammonium-Jodkalium, Kristallform 629.
Jodate, Bestimmung 449; Bildung in alkalischen Jodlösungen 446; quantitative Bestimmung mittels Kaliumpersulfat in Gegenwart organischer Substanzen 448.
Jodazobenzol, p-, Derivate mit mehrwertigem Jod 1331.
Jodbenzoësäuren, isomere, Drehung ihrer Menthylester 1544.
Jodbleipolysulfid 163.
Joddampf, Emissionsspektra desselben 133.
Jodide, Anwendung des Kaliumjodats zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung derselben neben Bromiden und Chloriden 447.
Jodion, Oxydation desselben zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen 311.
Jodkalium, jodatfreies, Einwirkung von altem Filtrierpapier auf 446; Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf dasselbe 153.
Jodkaliumlösung, Natur einer Lösung von Jod in derselben 445.
Jodmethylat, Abspaltung in saurer Lösung 1846.
Jodöle, Darstellung trockener pulverförmiger 1062.
Jodoform, elektrolytische Darstellung aus Aceton 845; Gehaltsbestimmung und Bestimmung in Verbandstoffen 845; Zersetzung durch Radiumbromid 190; Zersetzung unter der Einwirkung von Sauerstoff und von Lichtstrahlen 190.
Jodoformbildende Substanz bei der Durchblutung der Leber 2160.
Jodosaccharometer 1210.
Jodphenylharnstoffe 1411.
Jodpräparate, Darstellung organischer geschmackloser 926.
Jodsäure, Reaktionsgeschwindigkeit mit Jodwasserstoffsäure 311.
Jodsilber 783.
Jodstickstoff, Konstitution 481; metallische Derivate desselben und ihr Verhalten in bezug auf ihre Konstitution 481.
Jodwasserstoffsäure, Reaktionsgeschwindigkeit mit Jodsäure 311.
Jodzahl, Bestimmung durch Jodbromid 1017; Reaktionen bei der Bestimmung der 1017; ungesättigter organischer Verbindungen 816.
Jonon, chemisch reines α- und β-, Trennung und Disulfitverbindungen von 1643.

Käse, Analyse 1030; chemische Veränderungen bei der Reifung unter verschiedenen Bedingungen 1057, 1058; Emmentaler 1058; Fettbestimmung im 1059, 1060.
Kaffee, Coffeïngehalt in dem als Getränk benutzten Aufguß 1229; Untersuchungen 1229; Tee, Maté, Kakao, Kola, Chinarinde, Waldmeister, Darstellung eines von Eiweiß- und Pectinstoffen freien Extraktes aus 1229; und Kaffee-Ersatzstoffe, chemische Zusammensetzung 1229.
Kakao, Bestimmung der Xanthinbasen im 1228.
Kakaobutter, Einfluß der Belichtung auf 1013; Gehalt der Kakaobohne an [illegible]
Kakaowaren, Prüfung auf Zucker 1229.
Kakodylsäure 293, 295; amphoterer Charakter derselben 295; amphoterer Charakter und basische Eigenschaften der 1247.
Kali, abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des in Böden, Kalisalzen und ähnlichen Verbindungen 627.
Kaliborit 281.
Kalilauge, alkoholische, Darstellung haltbarer 628.
Kalium 626; Bestimmung des in Kalidüngesalzen mittels Überchlorsäure 626; Bestimmung, direkte, in Pflanzenaschen 627; Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit desselben [illegible]

gasometrische Bestimmungsmethode 382; ultrarotes Emissionsspektrum 130; Verteilung des im Ackerboden 628; und Baryum, Löslichkeit von Nitraten und Chloriden von Gemischen beider 283.
Kaliumacetat, Elektrolyse 260, 261.
Kaliumalkyltartrate, Beziehungen zwischen dem Lösungsvolumen und dem Drehungsvermögen in wässerigen Lösungen 144.
Kaliumamalgam, Einwirkung auf Natriumsalzlösungen 617; Einwirkung auf wässerige Lösungen 616.
Kaliumammonium 620; Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf 475.
Kaliumantimonglycolat 527.
Kaliumbaryumtrisulfoxyarsenat 523.
Kaliumborooxalat 723.
Kaliumcadmiumchromat 715.
Kaliumcarbonat, Darstellung aus Kaliummagnesiumcarbonat 630.
Kaliumchlorat, Einwirkung von Salzsäure 442.
Kaliumchlorid, Leitfähigkeit desselben in Wasser-Äthylalkoholgemischen 221; Löslichkeit desselben in Gemengen von Wasser und Aceton 272.
Kaliumchromiselenid 465.
Kaliumcyanat, elektrolytische Darstellung des 1234.
Kaliumdijodat, Verwendung zum Einstellen volumetrischer Lösungen 375.
Kaliumdinitrat 492.
Kaliumdoppelcyanide, Elektrolyse der 563.
Kaliumdoppelsalze, Kristallographie der 629.
Kaliumeisenchlorid, Kristallform 629.
Kaliumferrocyanid, Einfluß der Natur der Anode auf die elektrolytische Oxydation desselben 254.
Kaliumhydroxydhydrat, eigenartige Bildung von 628.
Kaliummagnesiumborat 281.
Kaliummagnesiumcarbonat, Bestimmung der Löslichkeit 269.
Kaliummetabisulfit, Veränderung an der Luft 172.
Kaliummetalanthanat 612.
Kaliummolybdäntartrat, Drehungsvermögen 145.
Kaliumnitrat, Erstarrung und Umwandlungen des Gemisches mit Silbernitrat 85.
Kaliumpentacalciumsulfat 282.
Kaliumpercarbonat, Reinigung und Anwendung zur Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd 407.
Kaliumperchromat 718.
Kaliumpermanganat, Beständigkeit eingestellter Lösungen desselben und des Ammoniumoxalats 376; Löslichkeit desselben in Gemengen von Wasser und Aceton 272; Methoden zur Titerstellung 376; Nachweis, chemisch-toxikologischer 712.
Kaliumperoxylaminsulfonat 483.
Kaliumplatinchlorür 799.
Kaliumpyrovanadatcyankalium 534.
Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit, Untersuchung über Isomorphie 282.
Kaliumsulfochromit 564.
Kaliumtetroxalat als Titersubstanz 374.
Kaliumtitanfluorid 588.
Kaliumtrinitrat 492.
Kaliumtrisulfoxyarsenat 523.
Kaliumuranylnitrat 629.
Kaliumuranylsulfat, freiwilliges Leuchten 194.
Kaliumwolframbronzen 729.
Kalk, Bestimmung 642; Bestimmung als Oxalat 643; Bestimmung des assimilierbaren Gehalts des Bodens an demselben und an Magnesia 644; Bestimmung von freiem und totgebranntem 645; Löschen des mit Dampf durch Fallenlassen in einem Turme 644; und Lithion, Bildung isomorpher Gemische beider 645.
Kalkeier 2087.
Kalkmörtel, Analyse eines alten 585.
Kalksandsteine, Beständigkeit gegen kohlensäurehaltiges Wasser 585; Untersuchung 584.
Kalksandsteinerhärtung 584.
Kammerprozeß, Stickstoffverlust in demselben 458.
Kanalstrahlen 150; Wirkung auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd 152.
Kapillarelektrische Bewegungen und der Strom im offenen Element 228; Erscheinungen, zur Theorie derselben und die doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens 228.
Kapillarität, Theorie derselben 33.
Kapillarkonstanten, Einfluß der Zähigkeit bei Essigsäure-Wassermischungen 76; und spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkte und kapillare Löslichkeitsbestimmung 38.
Karamelan, Spaltungsprodukte des 1160.
Kartoffelauszüge, Katalase der 332.
Kartoffelstärke, Vergleichung der Produkte ihrer Hydrolyse mit denen von Getreidestärken 1153; Zusammensetzung 1150.
Kaseïn, Darstellung plastischer Massen aus 2088; Hydrolyse durch Salzsäure 2088; Schwefelgehalt der Verdauungsprodukte des 2088.
Kaseïnokyrin 2085.
Kaseïnpräparate, Darstellung 2087.

Kaseïnverbindungen im Bauern- und Cheddarkäse, künstliche Verdauung der 1058.
Katalase, Gesetz der Einwirkung von auf Wasserstoffsuperoxyd 334; in Kartoffelauszügen 332.
Katalasegehalt der tierischen Gewebe 2131.
Katalasereaktion in physiologischen Flüssigkeiten 2131.
Katalyse 306; Anwendung in der Technik 308; Dissoziation bei derselben 329; und die Theorie der Oxydationsprozesse 308.
Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken 328, 854.
Katalytische Reaktionen, heterogene 327; Theorie derselben 321.
Katalytische Wirkung von Metallchloriden 324.
Katalytische Wirkungen des Platinschwarzes, Erklärung ihres Mechanismus 309.
Kataphorese, Prüfung flüssiger Kristalle mittels elektrischer 77; und Resorption 52.
Katechine 1823.
Kathode, Material und Form der rotierenden 366.
Kathodenstrahlen 149; chemische Wirkung derselben 151; Identität mit den γ-Strahlen des Radiums 186.
Kathodoluminescenz der Kristalle 160.
Kautschuk 1754; Analyse 1785; Berechnung von Analysen des 1782; Chemie des und seiner Destillationsprodukte 1780; Entvulkanisieren von 1782; Herkommen und Chemie des 1775; Pyrogener Zerfall des und über die Produkte der trockenen Destillation des 1780; Verhalten gegen einige Lösungsmittel 1783; Verhalten gegen Metalle 1781; von den Philippinen 1776; Untersuchung des rohen 1782; Untersuchung von Latexarten in Sicilien 1778; Webersche Methode zur direkten Bestimmung des in Kautschukwaren und Rohkautschuk 1786; Wertbestimmung des 1784.
Kautschukarten, sauerstoffhaltige 1777.
Kautschukkoloid, Aufspaltung des Moleküls und Umwandlung in einen cyklischen Kohlenwasserstoff 1780.
Kautschukwaren, Handelsanalyse von 1784; Schwefel im 1781; Schwefelbestimmung in 1785, 1786.
Keimpflanzen, Zusammensetzung und Stoffwechsel der 2145.
Keramische Masse, neue 403, 585.
Keratine 2107.
Kernölseifen, Analyse 1075.
Kernzahlen 42.
Kesselspeisewasser, Abscheidungsprodukte desselben und die Veränderung von zur Speisung verwendeten natürlichen Wässern im Dampfkessel 420; sodahaltiges und die Bildung von Ätznatron aus Soda im Dampfkessel 421; Verbesserung desselben 422.
Ketobuttersäureester, α-, 951.
Ketohexahydrobenzoësäure, β- 1565.
Ketohexenderivate 1640.
Ketohexosen, Reaktion auf 1128.
Ketonamide, β-, Bildung aus der Umwandlung von β-Aminoamiden 1562.
Ketone 1100, 1637; Addition von Säuren an α, β-ungesättigte 1666; Additionsverbindungen von ungesättigten cyklischen mit Cyanwasserstoff 1642; Aminoderivate von 1176; Anhydrohydroxylamine ungesättigter 1742; Anlagerung von Säuren bei tiefer Temperatur an α, β-ungesättigte 1262; aromatische 1657; aromatische α, β-ungesättigte 1110; Einwirkung von Schwefelammonium 1658; Hydrierung aromatischer durch reduziertes Nickel 1645; Reduktion von 1645; Reaktionen ungesättigter 1105; schwefelhaltige Derivate ungesättigter 1684; Verbindungen ungesättigter mit Metallchloriden 1645.
Ketonsäureester, Reduktion der 933; Darstellung der α- mit Hilfe der α-Oximidoester 950; desmotropisomere cyklische, β- 1607; Einwirkung der salpetrigen Säure auf die α-substituierten β- 946; Umwandlung der α-substituierten β- in α-Oximidoester 947, 948; o-, isomere 1585.
Ketonsäuren 943; isomere Ester aromatischer 1583; Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf α- 1674; Umwandlungen der α- 1572; Darstellung der α-substituierten β- und der Monoketone der Fettreihe 952; optisch-aktive Ester von β- 960.
Ketonverbindungen, olefinische, Einwirkung von organischen Basen 1671.
Ketopentadiëndicarbonsäureester, symmetrische 972.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Dampfdichte der 568.
Kieselsäure, Bestimmung der in Gegenwart von Wolframsäure 570; Bestimmung der neben Silikatgemischen 569; glasige, optische Eigenschaften 568; Nachweis der 569; und Flußsäure, Systeme von 568.
Kieselsäureanhydrid, Wirkung auf die Schmelzen der Alkalicarbonate 568.
Kieselwolframsäure 730.
Kieserit 282.
Kino 1823.

Kinogerbsäure, Konstitution 1823.
Kippscher Apparat, verbesserter, billiger 387.
Kitte 403.
Kjeldahlapparat 477, 815.
Klären organischer Flüssigkeiten 810.
Klassifikation in der Chemie 273.
Klebmittel 1164.
Klebstoffe, Prüfung 1159.
Knallgas, Bildung mit Wechselstrom 262; Darstellung 405.
Knallquecksilber, volumetrische Bestimmung 847.
Koagulierung, Mitreißen durch 102.
Koagulierungsprozeß, innere Reibung kolloidaler Lösungen 104.
Kobalt 699; Elektroanalyse von 700; Kristalldiagnose seiner Verbindungen mit komplexen Ionen 706; Legierungen mit Nickel 89; Nachweis 701.
Kobalt und Nickel, Trennung beider von Eisen durch Bleioxyd 701; Trennung voneinander und von anderen Metallen 700; Unterscheidung ihrer Salze 702.
Kobaltacetylacetonammoniak 348.
Kobaltacetylacetonanilin 348.
Kobaltacetylacetonpyridin 348.
Kobaltbromidtetrapyridin 351.
Kobaltchlorür 705.
Kobaltsalze 702.
Kochkolben mit kurzem, weitem, konischem Hals und aufgeschliffenem Kühlrohr 400.
Körperfett, Einfluß der Fütterung auf seine Beschaffenheit 1013.
Kohle, amorphe, Vorkommen im Meteoriten von Cañon Diablo 538; Analyse 543; Analyse in Gemischen von Erde oder Gesteinstrümmern 544; Erhöhung der Verkokungsfähigkeit 542; Formen des in ihr vorkommenden Schwefels; ihre Verbrennungswärme und ihr Einfluß auf die Genauigkeit der nach Dulongs Formel berechneten Heizwerte 545; fossile 540; magere, Darstellung eines die Verkokung solcher ermöglichenden Bindemittels 542; photometrische Bestimmung von Schwefel in ihr 546; Untersuchung mittels Röntgenstrahlen 544.
Kohlehydrat, hochmolekulares, aus der Wurzel von Heteropteris pauciflora 1820.
Kohle-Zink-Element, hermetisch verschlossenes 238.
Kohlendioxyd, Bestimmung neben Chlor, besonders im elektrolytischen Chlor 441; Verflüssigung des Gasgemisches mit Stickoxydul 30; volumetrische Bestimmung von 553.
Kohlenelement, eine Knallgaskette 237.
Kohlenhydrate 1121; Bestimmung der löslichen in Nahrungsmitteln 1148; der Gerste, Umwandlungen während des Keimens 1150; Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat 1122; Verhalten bei der Autolyse 2082.
Kohlenhydratverbrennung, aktivierende Substanz des Pankreas 2122.
Kohlenmonosulfid, gasförmiges, von Thomsen beschrieben 554.
Kohlenoxyd, Kompressibilität 24; Löslichkeit 268; spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen des in der Luft 551; Verbindungsvolumina mit Sauerstoff 26.
Kohlenoxydwassergas und Wassergas, Erzeugung beider in kontinuierlichem Betriebe 549.
Kohlensäure, Assimilation der 553; Bestimmung im Bier 883; Bestimmung der in der Luft 553; Darstellung und Verwendung flüssiger 551; elektrolytische Reduktion der 552, 934; flüssige 552; Geisslerscher Apparat zur Bestimmung der 554; indirekte Bestimmung der in ihren Salzen 554; Reduktion der gebundenen festen zu Kohlenstoff und über elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen 252; Zersetzung der unter dem Einfluß des Lichtes 553, 2143; und Grubengas, Bestimmung geringer Mengen in den ausziehenden Grubenwetterströmen 554.
Kohlensäurediphenylester, Einwirkung einer Spur gewisser Salze und der Ätzalkalien auf 1433.
Kohlenstoff 538; Abscheidung aus den Carbiden und Bildung des Graphits 539; Assimilation des in den Pflanzen 2142; Aufnahme desselben durch Eisen und seine Bestimmung 682; Bestimmung des durch Oxydation mit Chromsäure 690; Bestimmung des Gesamtgehaltes in Kohlen und Böden 544; Gewinnung aus der elektrolytischen Reduktion von Kohlensäure 253; grundlegende Anschauungen in der Chemie desselben 802; Molekulargewichtsbestimmung 25; spezifische Wärme desselben bei hohen Temperaturen 121; -Stickstoffsystem –C=N– mit doppelter Bindung 1173.
Kohlenstoffatom, Verbindungen mit einem 1091.
Kohlenstoffchloride, Darstellung der 843.
Kohlenstoffdoppelbindung, Addition von Brom 803.
Kohlenstoffmetalle 682.
Kohlenstoffprobe, kolorimetrische, und Kugelprobe 691.

Kohlenstoffsilicium 539.
Kohlenstoffverbindungen, Flüchtigkeit der 884, Stereochemie der 808.
Kohlenwasserstoff, chinoider 1269.
Kohlenwasserstoffe 820, 1265; cyklische, Verhalten ihrer Nitrite 1345; Einwirkung ihrer Dämpfe auf Mikroben und Insekten und über die antiseptische Rolle der oxydablen Oxydationsmittel 2112; Halogenderivate der 843; Ozonide von ungesättigten 1283; Synthese mittels magnesiumorganischer Verbindungen und Methylsulfat 820.
Kokosbutter, Nachweis in Kuhbutter 1055.
Kokosbutterersatz, Analyse 1061.
Kokosfett, Analyse 1061; Bestimmung in der Butter 1053, 1055.
Kokosfettmargarine 1057.
Kokosnußfett, Konstanten von 1067.
Kokosöl, Nachweis des in Butter und seine verschiedenen Handelsformen 1055.
Kokosseifen, Analyse 1075.
Koks, Gasabsorption durch 28.
Kolloidal gelöste Stoffe. Gegenseitige Beeinflussung 110.
Kolloidale Lösungen 98; chemische Natur derselben 101; elektrische Leitfähigkeit von 102; Koagulation 102; neue Bildungsweisen derselben und ihr Verhalten gegen Baryumsulfat 108.
Kolloidale Metalle, Darstellung der 107; der Platingruppe 108.
Kolloidale Metallsulfide, Glycerin als Medium für 108.
Kolloidale Metallsulfidlösungen, Fällungsversuche mit 111.
Kolloidaler Zustand der Metalle in Mineralwässern; natürliche Oxydasen und ihre therapeutische Wirkung 109.
Kolloidales Gold 789.
Kolloidales Platin, Guajakreaktion desselben 332; katalytische Wirkung desselben auf Wasserstoffsuperoxyd 331.
Kolloidales Silber 780.
Kolloide, Bibliographie der 100; Lösung und Quellung von 104, 2105; neue Gesichtspunkte zur Theorie der 100; physiologische Bedeutung der 107; Verhalten einiger anorganischer zur Faser 99, 1804; Wanderung von 103; Zusammensetzung fester 102; Zustand derselben 102; Zustandsaffinität organischer aus städtischen Abwässern 110.
Kolloidfällung, Anwendung der Phasenregel auf das Studium der 109.
Kolonnenwasserbäder aus emailliertem Eisenblech 391.
Kolophonium 1790; Destillation mit Zinkstaub 1790; Säurezahl des 1790.
Komplexbildung 348, 349; von Sulfaten in Lösung 350; Zeitgrößen 14.
Komplexe anorganische Säuren, Derivate 352; Verbindungen 340.
Kompressibilität fester Körper 80; von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd zwischen den Drucken von einer Atmosphäre und einer halben Atmosphäre 24.
Kondensierende Wirkung organischer Basen 1642.
Konjugierte Kohlenstoffverbindungen, Additionen an Systeme von 1564.
Konstitution, Beziehung zur Kristallstruktur 80.
Kontaktelektrizität, Mechanismus derselben und der kolloidalen Lösungen 225.
Konzentrationsketten 232.
Kopraöl, Verseifung durch das Cytoplasma 1021.
Kork, Zusammensetzung des 1164.
Korngröße und Löslichkeit 268.
Korpuskeln 204.
Kreatinin 1201; Vorkommen im Harn 1212.
Kresol, Best. im Liquor Cresoli saponati 1443; Darst. von m- aus Rohkresol 1442; Trennung von m- und p- 1442.
Kresolseifenlösungen, Wertbestimmung von 1443.
Kristall, Beziehung zum amorphen Zustand 79.
Kristalle, flüssige 77; Prüfung flüssiger mittels elektrischer Kataphorese 77.
Kristallinische Steine, Verfahren zum Durchfärben 1806.
Kristallisation in Systemen mit 3 Komponenten 277.
Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen 84; Erniedrigung durch fremde Substanzen 84.
Kristallmoleküle, Größe der 92.
Kristallstruktur, Beziehung zur chemischen Konstitution 80.
Kristallviolett, Einw. von Benzylmagnesiumchlorid 1505.
Kritische Dichte 32.
Kritische Erscheinungen, Anwendungen in der Biochemie 52; Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes 33.
Kritische Größen, Beziehungen zur Verdampfungswärme 35.
Kritische Temperatur, molekulare Erhöhung der 47.
Kritische Verdampfungswärme 33.
Kritischer Zustand, Theorie desselben 32.
Kritisches Volumen, Bestimmung nach Cailletet und Mathias 34.

Kryoskopie, Ergebnisse für die Medizin 61; Formeln derselben 47; vergleichende 60.
Kryoskopische Untersuchungen über Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten 58.
Kryptol, beim Heizen mit demselben gemachte Erfahrungen 391.
Kühler 394; Allihnscher 393.
Kuhmilch, Darstellung einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung aus 1031; Verhalten zu Methylenblau 1033.
Kuh- und Frauenmilch, Reaktionen ihres oxydierenden Enzyms 1033, 2131.
Kulturheferassen, Verhalten einiger bei verschiedenen Temperaturen 2118.
Kunstdünger, Analyse nach dem Bericht der Internationalen Kommission 509.
Kunstseide 1163.
Kunststeine 584; Darstellung unter Zusatz von Rückständen aus der Leblanc- oder Ammoniak-Sodafabrikation 625.
Kunzit, Eigentümlichkeiten desselben 190.
Kupfer 759; anodische Zerstäubung desselben 244; anodisches Verhalten desselben 245; Arsenbestimmung in 763; Atomgewicht 20; Doppelfluoride des Chroms mit 719; Einfluß der Verunreinigungen auf seine physikalischen Eigenschaften 760; Einwirkung des auf Chlorsäure 765; elektrolytische Abscheidung 761; elektrolytische Bestimmung des 760; elektrolytische Probe von Arsen, Antimon, Selen und Tellur enthaltendem 761; gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode 382; Gewinnung des aus den bei der Behandlung von oxydierten Kupfererzen mit einer Lösung von schwefliger Säure entstandenen Lösungen 759; komplexe Verbindungen des 771; Kompressibilität 80; Legierungen mit Arsen 89; Legierungen mit Zink, Konstitution 89; Lösungen von in Cyankalium 769; Nachweis des Eisens im 763; Nichtfällbarkeit desselben durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung 769; Titration mit Jodkalium und Anwendbarkeit derselben bei Gegenwart von Eisen und Arsen 762; volumetrische Bestimmung desselben und Anwendung der Methode zur Prüfung von Kupfersulfat und von käuflichem Schwefelkupfer 762.
Kupferammoniumfluorid 684.
Kupferammoniumsulfate 768.
Kupferblättchen, Gewinnung durch Ionoplastik 79.
Kupfercarbonat, Löslichkeit in Ätzammoniak 765.
Kupferchlorat 765; basisches 766.
Kupferchlorid, Reaktion mit Pyridin 345; Reaktionen in nichtwässerigen Lösungen 345.
Kupfercyanürcyanid, Verbindungen des mit Pyridin, Methylamin, Di- und Trimethylamin 770.
Kupfercyanürcyanidpyridin 770.
Kupfererze, Auslaugen oxydischer und kohlensaurer mittels schwefliger Säure 759.
Kupfergalvanoplastik ohne Umrührung und Erwärmung 759.
Kupfergegenstände, Färben derselben durch Erwärmen und darauf folgende Behandlung mit Eisenchloridlösung 764.
Kupferhydroxyd 346.
Kupferjodate, kristallisierte 766.
Kupferlegierungen, Entfernung und Ersetzung einzelner Bestandteile 764; im Verhältnis der Atomgewichte ihrer einzelnen Bestandteile 763.
Kupfernitratpyridin 351.
Kupferoxyd, Löslichkeit in Ätzammoniak 765.
Kupferoxydhydrat, Löslichkeit in Ätzammoniak 765.
Kupferoxydsalze, Fällung der durch Kalilauge 765.
Kupferrhodanürpyridin 351.
Kupfersalze, Anwendung der zur Färbung metallischer Oberflächen mit Hilfe von Hyposulfitdoppelsalzen 766; Bildung basischer unter dem Einfluß der Elektrolyse 766.
Kupferschmelze, Erstarren einer oxydulhaltigen 764.
Kupfersteine, Verarbeitung 759.
Kupfersulfat 759; Bestimmung des Reinheitsgrades von in der Weinkultur angewandtem 768; Dissoziation desselben und die Zersetzung der Kupferanoden 767; Einwirkung von Ammoniak auf seine Lösungen 767.
Kupfersulfatlösungen, Elektrolyse 259.
Kupfervitriol 763.
Kurve fest-heterogen binärer Gemische; Bestimmung derselben durch kalorimetrische Messungen 276.
Kurzwellige Strahlung; chemische Wirkung auf gasförmige Körper 149.
Kynurensäure 1893.

Lab 288.
Labdiastase, Konstitution der 2133.
Labferment, Unveränderlichkeit desselben während der Wirkung 339.

Laboratoriumsapparate 396.
Laccase, Einw. auf das Guajacol 2129.
Lacke 1787; Darst. aus Schwefelfarbstoffen 2012.
Lackmusfarbstoffe, Bildung 1588.
Lactase, katalytische Wirkungen als zuckerspaltendes Enzym 336; Nachw. der 2123; tierische 2124.
Lactonsäuren, Lactone u. ungesättigte Säuren 903.
Lactose, Korrekturen zu ihrer Bestimmung in der Kuhmilch 1045.
Lactuca virosa, Vorkommen eines mydriatischen Alkaloids in 1841.
Lactucon 1820.
Ladanum 1792.
Lanthan 600, 611, 612; Atomgewicht des 606; Trennung von Thorium mittels m-Nitrobenzoësäure 590; und Cer, Legierungen 602.
Lanthanacetylaceton 607.
Lanthanalaune, neue Doppelsulfate 611.
Lanthanate 612.
Lanthancäsiumsulfat 611.
Lanthanchlorid 607.
Lanthanschwefelsäure 606.
Latentes Bild, Konstitution der reduzierenden Substanzen, die dasselbe ohne Alkali entwickeln können 170; Natur desselben 166.
Lebende Substanz, Wirkung der Lösungen von Salzen und Säuren auf 54.
Leberproteïd, Hydrolyse 2094.
Lebertran, Analyse 1027; Einfluß der Belichtung auf 1013; Prüfung des 1028, 1029; Verfälschung des 1030.
Leblanc-Sodaindustrie und ihre Nebenzweige 341.
Lecithin 894; Best. in den Pflanzen 894; Darst. eines jodhaltigen Präparates aus 895; Gegenwart im Wein 875.
Leder, Best. der Schwefelsäure in 1827; Vorbereitung von mineral- oder chromgarem für die Leimbereitung 1828.
Lederfärberei, Anwendung der Ameisensäure 1810.
Legierungen, Abscheidung von Kristallen aus 87; Destillation von 86; Darstellung magnetischer aus nicht magnetischen Metallen 91; Struktur 87, 88.
Legumin, Einw. von 4%iger Schwefelsäure 2090.
Lehrbücher der Chemie und physikalischen Chemie 1.
Leim, Oxydation desselben und des Eieralbumins mit Calciumpermanganat 2106; Oxydation des mit Permanganaten 2106; Unterscheidung der verschiedenen Formen des Stickstoffs im 2106.
Leimstoffe, tierische, Untersuchung 2105.
Leinöl, Best. der unverseifbaren Stoffe im 1068; Einfluß der Belichtung auf 1013; Trockenprozeß 1067; Unterscheidung von gekochten Ölen 1067.
Leitfähigkeit 203; einer Luftmenge 153; einiger Elektrolyte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Mischungen dieser Lösungsmittel 218; von Salzlösungen, Veränderung derselben durch Alkalilauge 214; und chemische Dissoziation 153; und Fluidität einiger konzentrierter wässeriger Lösungen unter 0° 210; und Viskosität 218; von Gasen in einer Flamme 205; von Natriumchlorid und Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen 221.
Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen 220.
Leitfähigkeitskurven von Kraus, Bedeutung des Maximums bei hoher Temperatur 217.
Leitfähigkeitsmessungen 215; zur Bestimmung von Hydrolyse 210.
Leonit 282.
Leuchtgas, Bestimmung des Benzoldampfes im 548, 820; Darstellung 547; technische Analyse 381; Versuche über automatische Sauerstoffanzeige 547.
Leuchtsalze 137.
Leuchtspektra, diskontinuierliche, fester organischer Körper 135.
Leucin, natürliches Isomeres des 1187; Synthese des racemischen 1187.
Leukobasen organischer Farbstoffe, Lichtempfindlichkeit und ihre Anwendung zur Herstellung photographischer Bilder 178.
Leukocyanide, Umlagerung echter Farbstoffcyanide in 1496.
Leukooxyanthrachinone, Darst. 1702.
Licht, chemische Wirkungen 163.
Lichtabsorption 126.
Lichtemission 126.
Lichtkohlen der Bogenlampen, Verwertung der Überreste 540.
Lichtwirkungen, chemische 1262.
Lignin enthaltende Pflanzenfasern; Einw. von Natriumsuperoxyd auf 1162.
Lignit, Verfahren zur Bearbeitung in Meilern 543.
Limettin 1955.
Limettöl, Zusammensetzung des destillierten 1767.
Limonennitrosocyanid 1748.
Linalylallyläther, Drehungsvermögen 145.

Linoleum, Prüfung des 1164.
Lipase, Hydrolyse des Äthylbutyrats durch 2127.
Liquor Aluminii acetici 671.
Liquor Ferri sesquichlorati und sulfurici oxydati, Prüfung von 697.
Liter, Beziehung des zum Cubikdecimeter 378.
Literkolben 378.
Lithion und Kalk, Bildung isomorpher Gemische beider 645.
Lithium 620; elektrolytische Abscheidung 259; Nachweis von 620.
Lithiumbromid, spez. Gewicht 621.
Lithiumchlorid, spez. Gewicht 621; Zersetzungskurven in Alkoholen und die elektrolytische Abscheidung von Lithium 259.
Lithiumjodid, spez. Gewicht 621.
Lithiummetalanthanat 612.
Löslichkeit 266; Beziehung zur Osmose und Narkose 53; einiger Substanzen in Schwefligsäureanhydrid und Einfluß der Temperatur auf dieselbe 273; und Korngröße 268; von Gasen in Flüssigkeiten 267; von Salzen, Apparat zur Bestimmung derselben in anderen Lösungsmitteln als Wasser und bei 100° übersteigenden Temperaturen 272; von Salzen schwacher Säuren; Bestimmung durch Messung der Leitfähigkeit 269.
Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen 272.
Löslichkeitsbeeinflussung 266; von Wasserstoff und Stickoxydul in wässerigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe 267.
Löslichkeitserniedrigung 268.
Löslichkeitskurven, Knicke in denselben 269.
Lösungen, Abscheidung fester Körper in den Oberflächenschichten derselben und von Suspensionen und Beobachtungen über Oberflächenhäutchen, Blasen, Emulsionen und mechanische Koagulation 106; Anwendung der optischen Methode von Tyndall zum Nachweis der Anwesenheit der Moleküle in denselben 103; Anziehungskraft von Kristallen auf gleichartige Moleküle in gesättigten 67; Beziehungen zwischen Dichte und gelöster Substanz 69; Brechungsindex von 140, 141; Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von in wässerigem Äthylalkohol 50; feste 84; feste, Untersuchungen 97; Gefrieren von, in dimorphen Lösungsmitteln 97; gesättigte, experimentelle Studien 71; innere Reibung 74; Konzentrationsänderungen und Kristallisation gelöster Substanzen unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft 71; Konzentrationsangabe 70; Stöchiometrie 46; Theorie verdünnter ohne Benutzung des osmotischen Druckes 51; von organischen Substanzen und Beziehung der Dichte zur chemischen Zusammensetzung 69.
Lösungsdruck und Ionisierungswärme der Metalle, Beziehung zwischen beiden 230.
Lösungsgleichgewichte, Einfluß der Substitution in den Komponenten von binären 285.
Lösungsmittel, Verbindung mit den Ionen 63; Verteilung einer nicht dissoziierenden Substanz zwischen zwei 271.
Lösungs- und elektrochemische Theorie, experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytischen Dissoziationstheorie“ vom Standpunkte der Problemtheorie 68.
Lorbeer, californischer, Zusammensetzung des ätherischen Öles 1767.
Lorbeerblätteröl, Zusammensetzung des ätherischen 1767.
Luft, fraktionierte Kondensation derselben in Hinsicht auf die kommerzielle Produktion von Sauerstoff 408; flüssige 409; Leitfähigkeit derselben 153; Spektrum derselben im Ultraviolett 132; Zusammensetzung und Temperatur der flüssigen 409.
Luftgas, Darstellung eines gleichmäßig zusammengesetzten aus flüssigen Brennstoffen von verschiedenem spezifischem Gewicht 549.
Luminescenz 149.
Luminescenzerscheinungen 158.
Lupeol 1513.
Lupine, Alkaloide der perennierenden 1851.
Lupinenalkaloide 1850.
Lupinensamen, Entbitterung der mittels Kalkwasser 215.
Lupinidin und Sparteïn 1866.
Luteochromiverbindungen 720.
Luteolin, Synthese 1967.
Lutidindicarbonsäure 1984.
Lymphatische Organe, Untersuchung 2092.
Lysolanalyse 1442.

Maercker-Bühringsche Lösung 511.
Magermilch, Darstellung eines haltbaren Melassefuttermittels aus 1032.
Magnesia, Darstellung künstlicher Steine aus derselben, aus Salzsäure und Füllstoffen 638.
Magnesium 632; kolorimetrische Bestimmung des 638; Kompressibilität

80; Legierungen mit Zink 737; Reaktion und Umfang der Abspaltung bei der Einwirkung des einfachsten sekundären Jodids auf 1251; Trennung von Calcium 643; -Aluminium 662.
Magnesiumäthyljodid, kondensierende Wirkung des 1098.
Magnesiumamalgam als Reduktionsmittel 1335; reduzierende Einwirkung auf aromat. Nitroverbindungen 1335.
Magnesiumcäsiumchromat 716.
Magnesiumcarbonat 639.
Magnesiumhydroxyd, Einwirkung von Kohlensäure 639.
Magnesiumkaliumchromat 716.
Magnesiumlösungen, Wirkung der Seife auf 428.
Magnesiumorganische Verbindungen, Darstellungsmethode der, und die Theorie der Grignardschen Reaktion 1250.
Magnesiumoxalat, Abscheidung desselben gemeinsam mit Calciumoxalat 643; wässerige Lösungen desselben 213.
Magnesiumoxybromid 639.
Magnesiumrubidiumchromat 716.
Magnesiumsalze, Gleichgewicht 299.
Magnesiumsuperoxyd, elektrolytische Darstellung von 638.
Magnesiumverbindungen, organische, Einwirkung ihrer Derivate auf das Acetol und seine Derivate 1252; Reaktion m. ungesättigten Verbindungen, Reaktion ungesättigter Aldehyde und ungesättigter Ketone 2071.
Maisch- und Gärführung, Verbesserung mittels unterschwefligsaurer Salze 878.
Maischverfahren 1153.
Maismehl, Nachweis des in Brot 2150.
Malachitgrün, Einwirkung niederer Temperaturen 137.
Maleïnsäuren, stereoisomere, Konfiguration derselben und der entsprechenden Acetylenverbb. 1000.
Malonester, Einw. des Dicyans 1191; Kondensation mit Acetophenon 1647.
Malonitril, Dielektrizitätskonstante 224.
Malonsäure, Einw. der salpetrigen Säure auf die Amide derselben und ihrer Homologen 1203.
Malonsäuren, Darst. der substituierten 977.
Maltase, katalytische Wirkung als zuckerspaltendes Enzym 336; Wirkung der, Konzentration des Ferments und Einfluß der Reaktionsprodd. 2123.
Maltasewirkung, Gesetz derselben und Einfluß der Konzentration der Maltose 2123.
Maltose, Enzymversuche 338; Hydrolyse derselben und des Dextrins durch verdünnte Säuren und die Best. der Stärke 1154; neue Reaktion auf 1138.
Malz, Brauverfahren für in Gries, Mehl und Hülsen zerlegtes 881; Einw. des Formaldehyds auf die diastatische Kraft des 2112; Gehalt an löslichem und koagulierbarem Stickstoff 215[illegible].
Malzanalyse 2152.
Malzauszüge, Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch ihre Fermente 331.
Malzbier, süßes 881.
Malzdiastase, Wirkung auf Kartoffelstärkekleister 2125.
Malzextrakt, Zuckerarten des konzentrierten 1137.
Malzwürze, Darst. alkoholfreier Getränke aus 2152.
Mamanit 282.
Mandarinenbaum, Bildung u. Verteilung einiger organischer Substanzen im 1768.
Mandeln, Entbitterung von 1829.
Mandelöl 1068.
Mandelsäure, Esterifizierung der 158[illegible]. r-, Esterifizierung mit Menthol und Borneol 1570.
Mangan 699; Bestimmung des nach der Bismutatmethode 708; Bestimmung des nach dem Persulfatverfahren 707; Bestimmung von als grünes Sulfid 710; Bestimmung von in Erzen 706; Darstellung einer leicht Sauerstoff abspaltenden Verbindung des 712; direkte titrimetrische Bestimmung des in Gegenwart von Eisen mittels Kaliumpermanganats 707; elektrolytische Bestimmung des 709; Meßgefäß für die maßanalytische Bestimmung des nach Schneider 709; Nachweis und Bestimmung im Trinkwasser 431; Selbstreinigung einer eisenhaltigen Lösung von 711. Trennung aus Lösungen von Böden oder Aschen 706.
Manganbronze und die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen 90.
Mangandoppelnitrate 612.
Manganimanganate der alkalischen Erden 711.
Mangannitratpyridin 351.
Manganoxyde, Reduktion durch amorphes Bor 712; Titration von 706.
Manganrhodanidtetrapyridin 351.
Mangansalze 707; Reaktionen der 731. Rolle derselben als Oxydase in Gegenwart eines Kolloids 335.
Manganstahl 685.
Mangansulfide, Zusammensetzung von 709.
Mangrovenrinde, Verwendung als Gerbmaterial 1823.

Mannamin, von der Mannose abstammende Base 1181.
Margarine, Haltbarkeit der, besonders für den Versand in die Tropen 1056; physikalische Konstanten von 1056; Zusammensetzung einiger Zusätze zur 1056.
Marmeladen, Analyse 1148.
Martensit 274, 680.
Martinschlacke, Bestimmung des Fluors in der 688.
Maßanalyse 355, 368.
Massenwirkung 287; und physikalische Verwandtschaft, Beziehung zur Giftigkeit 53.
Mastix 1792.
Materie, Kathodenstrahlen und radioaktive Stoffe, moderne Hypothesen über ihre elektrische Konstitution 180; Theorie derselben 9.
Maticoöl 1482.
Medizinglas, Alkalität 573.
Meerwasser, Bestimmung der darin gelösten Gase 418.
Mehl, Bleichen des 2149; hygienische Untersuchungen zur Bakteriologie der Mehlteig- und Sauerteiggärung 2150; Konservierung des durch Kälte 2149; Prüfung des 2148.
Melasse, Bestimmung des Wassers und der schwefligen Säure in 1147; elektrolytische Behandlung 1142.
Melassefutter, Untersuchung auf Fettsubstanz und Zucker 2148.
Melibiase, vergleichende Studien über Maltase, Invertase und Zymase 2112; kristallisierte 1139.
Mellithsäure, Verbb. mit Wismut 1590.
Mennige 754.
Menthanreihe, Stickstoffverbb. der 1746.
Menthol, Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf 1713; Verlauf seiner Dehydratation 1712.
Menthon 1727; Inversionsgeschwindigkeit des 1723.
Menthone 1724.
Menthylallyläther, Drehungsvermögen 145.
Menthylamine, l-, optisch isomere und ihre Salze 1714.
Mercerisieren, Wirkung auf die Affinität zu Farbstoffen 1811.
Mercurichlorid, Ursache seiner Dissoziation und ihr Einfluß auf die antiseptischen Eigenschaften der Sublimatlösungen 776.
Mercurichromat 302.
Mercuricyanid, basisches 778.
Mercurinitrit 778; Zersetzung durch Hitze 777.
Mercurohaloidlösungen 776.
Mercuronitrit 778.
Mesityloxyd, Einw. von Kaliumcyanid 1232; Einw. von Magnesiummethyljodid auf 1114; Verb. mit Quecksilberchlorid 1113.
Mesoporphyrin, Verbb. des mit Eisen und Mangan 2100.
Mesoxalsäure, Halbaldehyd der 967.
Mesoxalsäureesterphenylhydrazon und Derivate 2065.
Mesoxamid, Oxim des 1203.
Meßgeräte, amtliche Vorschriften über die Eichung derselben und der Aräometer zur chemischen Maßanalyse 378; Justierung, Definition und Prüfung mit besonderer Berücksichtigung der Gasanalyse und Gasvolumetrie 378; maßanalytische Einrichtung und Prüfung 377.
Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten, Theorie derselben 365.
Metallammoniumverbindungen, Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf 475, 620.
Metallbeizung, Basizität, Basizitätszahl und ihre Rolle bei der primären 1807; Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären 1808.
Metalle 616; Aktivierung derselben 246; der Schwefelammoniumgruppe, Trennung derselben bei Gegenwart von Kobalt u. Nickel 360; elektrolyt. Abscheidung wasserzersetzender aus ihren Salzlösungen 254; elektrolytische Fällung unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten 365; Entwickelung der Struktur 78; geschmolzene, Vorrichtung zur Behandlung in einem mit saurem Futter und einem mit basischem Futter ausgekleideten Bessemerofen 343; harter und weicher Zustand 79; kolloidaler Zustand derselben in Mineralwässern 109; kristallinische Formen 78; optische und elektrische Eigenschaften derselben 137; Passivität derselben und ihre anodische Auflösung 246; Reaktionen mit Ammoniumsalzen 349; schwer schmelzbare, Darstellung von homogenen Körpern derselben aus Metallpulvern 343; spezifische Wärmen derselben und die Beziehung der spezifischen Wärme zum Atomgewicht 120; Verfahren zum Auslaugen derselben aus Erzen oder anderen metallhaltigen Stoffen auf elektrolytischem Wege 341; Verfahren zum Entgasen von schmelzflüssigen durch Zusatz von Titan 343; Verhalten im Seewasser 344; Verteilung derselben im elektrischen Funken und deren Spektra 129.
Metallgläser, Farben in 87.

Metallhäutchen, Farben in 87.
Metallhydroxyde 346.
Metallkomplexsalze, innere 1181.
Metalllegierungen, spezifisches Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter ihnen und neue Beobachtungen der Dichte derselben 86.
Metallnitrosoverbindungen 351.
Metallographie im Dienste der Hüttenkunde 341.
Metalloide 406; und Metalle, Lehrbuch von Oskar Schmidt 341.
Metallorganische Verbindungen 1242, 2068.
Metallphosphate, Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf dieselben, Verbindung oder Lösung, verschiedene Anwendung 504.
Metallrhodanide, Verbindungen mit organischen Basen 351, 1235.
Metallsäuren 536.
Metallsalze, Molekularzustand von wasserfreien und hydratisierten in organischen Lösungsmitteln 66.
Metallseifenlösungen, Verwendung zur Darst. von Anstrich-, Imprägnierungs- bzw. Desinfektionsmitteln 1074.
Metallsubstitution 759.
Metallsulfide, Glycerin als Medium für kolloidale 108; spezifische Wärme derselben und das Joule-Neumann-Koppsche Gesetz 121.
Metallverbindungen, organische, in den Pflanzen 2144; Verfahren zum Reduzieren derselben oder zum Einschmelzen von Metallen, insbesondere von Nickel und Eisen im elektrischen Ofen 343.
Metavanadatlösungen 535.
Metawolframsäure 694.
Metazinnsäure 598.
Metazinnsäurechlorid 598.
Meteorit von Cañon Diablo 538.
Methan, fraktionierte Verbrennung über erhitztem Platindraht 309.
Methanal, Einwirkung von Phosphortrichlorid auf 1092.
Methen- und Methinsäuren, Konstitution der Natriumsalze gewisser 1190.
Methoxyl, Bestimmung 818.
Methoxymandelsäuren, p-, aktive 1588.
Methoxyphenyläthylcarbinol, 4- 1486.
Methoxystilben, Bildung von 1292.
Methylacetat, Verseifung desselben 320.
Methylacetolat 1102.
Methyladipinsäuren, β-, α-substituierte 985.
Methyläthylhydracrylsäure, αα- 941.
Methyläthyljodbenzol, Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen des 1334.
Methylalkohol, Bestimmung bei Gegenwart von Äthylalkohol 855; Bestimmung im käuflichen Formaldehyd 856; Bestimmung nach dem Jodidverfahren, besonders in den Prodd. der Holzdestillation 856; elektrische Osmose in demselben 225; Erhöhung seiner Explosionsfähigkeit als Treibmittel für Explosionsmotoren 854; Hydrate desselben und des Acetons 857; Oxydation beim Siedepunkt 857.
Methylallantoin, β-, Konstitution des 1219.
Methylamin, Verteilungskoëffizient zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
Methylanilin, Darst. 1379.
Methylarsen 1246.
Methylarsinige Säure, Thermochemie und Acidimetrie der 1246.
Methylbarbitursäure, C- 1221.
Methylbromtrichlorpyrrol und Chlorbrommaleïnmethylimid 1881.
Methylcarbamid, Zersetzung 1199.
Methylcyklohexanolallyläther, Drehungsvermögen 145.
Methylcyklohexanon, β-, Oxydation des 1639; 1,3- 1638.
Methylcyklohexene 1265.
Methyldiamidodiarylmethansulfosäuren, Darst. 1364.
Methyldihydroindol, Aufspaltung des 2- 1892.
Methylen, Hydroxylbromür des 1091.
Methylenblau, volumetrische Best. 2015; Einwirkung niederer Temperaturen 137.
Methylenchlorid, Einw. auf Toluol 1272.
Methylenhippursäure, Darst. 1527.
Methylennitrohippursäure, Darst. 1527.
Methylfurfural, Farbenreaktion auf dasselbe und seine Derivate 1876.
Methylgalactosid, Enzymversuche mit 338.
Methylglucosid, Enzymversuche 338.
Methylgruppen, Abspaltung der Wasserstoffionen aus 975.
Methylhydrindamin, Spaltung des dl- 1387.
Methylitaconsäure, Bildung aus der Umwandlung der Methylparaconsäure 986; Einw. von Brom auf 994.
Methyljonone, Darst. von vier isomeren 1114.
Methylmesaconsäure, Oxydation der 993.
Methylmorphimethin, neue basische Spaltungsprodd. desselben: Tetramethyläthylendiamin und Dimethylaminoäthyläther 1854.
Methylneurine 1177.
Methylparaconsäure, α- 1003.
Methylpentensäure 922.
Methylphenpentoxazol, μ- 1483.

Methylphenylhydrazin, Einwirkung auf Zucker 1130.
Methylphenylitaconsäuren, Konfigurationsbestimmung der beiden stereoisomeren 1596.
Methylpiperonyläther 1484, 1635.
Methylpyrimidin 2018.
Methylpyrrolcarbonsäure, Bromderivate der 1883.
Methylsalicylaldehyd, Kondensation mit Glycocoll 1527.
Methylsenföl, Dielektrizitätskonstante 224.
Methylstilben, Bildung von 1292.
Methylsulfocyanat, Dielektrizitätskonstante 224.
Methyltartrat, Drehungsvermögen und Lösungsvolumen desselben in wässeriger Lösung 144.
Methyltetrahydroisochinolin, Verhalten gegen Chromsäure 2009.
Methyltetrahydrotoluchinolin 2002.
Methylzimtsäure, isomere 1563.
Methylzinnverbindungen 1248.
Metrische Volumeinheit 7.
Mikroben, Einw. der Dämpfe von Kohlenwasserstoffen auf 2112.
Mikroorganismen, Einw. der Vanadinsäure auf 2112.
Milch, Acidität der 1036; Alkoholprobe zur Untersuchung der 1036; Analyse 1030; Analyse, schnelle 1039; Analyse von kondensierter 1037; Bestimmung von Citronensäure in 1041; Bestimmung der Fettkörper 1041; Bestimmnng von Rohrzucker und Lactose in 1046; Bestimmung ihrer inneren Reibung 1037; Bestimmung ihres Schmutzgehaltes 1048; chemische Veränderungen beim Säuern 1035; Darst. eines dem Fleischextrakt ähnlichen Genußmittels aus 1031; Einfluß der Futtermittel auf die 1031; der Temperatur auf die Konservierung der 1034; einiger Substanzen auf die Gerinnung der 1047; Einwirkung von Formaldehyd 1034; elektrischer Widerstand der 1037; Ermittelung des Fettes und Bestimmung der physikalisch-chemischen Konstanten oder Indices der 1044; Fettbestimmung 1042; Formel zur Berechnung des Trockensubstanzgehaltes aus Dichte und Fett der 1045; Fettbestimmung mittels des Lactoskops von Paasch und Petersen 1045; Gerinnung der 1046; Konservierung der 1034; Konservierung durch Wasserstoffsuperoxyd 1035; Kryoskopische Untersuchung der 1038; Nachw. einer Erhitzung der unter Verwendung von Phenolphlaleïn 1033; Nachweis von Formaldehyd in 1035; Nachweis v. gekochter u. ungekochter mittels Methylenblau 1033; Nachweis von gewässerter 1039, 1040; proteolytische Enzyme der 2139; spontane Gerinnung 1047; Übergang des Nahrungsfettes in die 1030; Übergang von Heilmitteln in die 1031; Unterscheidung gekochter und ungekochter 1033; Verfahren zum Trocknen und Konservieren 1034; Vernichtung der Mikroben durch Elektrizität 1034; Viskosimeter zur Prüfung der 1037; Zus. der und Konstitution ihrer Fettkügelchen 1032.
Milchfett, Einfluß der Futtermittel auf das 1031.
Milchkügelchen, Serumhüllen der 1032.
Milchproben zur Analyse, Konservierungsmittel für 1035.
Milchrahm, Vorkommen von Tuberkelbazillen im 1034.
Milchsäuren, Verhalten der Rechts- und Links- in ihren Reaktionen 936.
Milchchokolade, Analyse 1228.
Milchzucker, Bestimmung in der Milch 1046; Hydratation in Lösung 322; Inversion 337; neue Reaktion auf 1138; Zersetzung durch Kalkhydrat 1138.
Mineralgerbverfahren 1828.
Mineralien, Beziehung zwischen ihren Schmelzpunkten und der Kristallisationsfolge in Silikatschmelzlösungen 85; grönländische, Vorkommen von Gasen in 468; Schmelzpunkt der 571.
Mineralit 581.
Mineralöl, Nachweis in destillierten Fettoleïnen 1063.
Mineral- und Teeröle, Gewinnung eines geruchsschwachen viscosen Öles und eines schwefelfreien leichten Öles 829.
Mineralschmieröle, Grundsätze für deren Prüfung 829.
Mineralwasseranalyse, einheitliche Ausdrucksweise ihrer Ergebnisse 356.
Mischkristalle, anomale 92; Bildung und Umwandlung fließender 78; in Systemen dreier Stoffe 277; von Quecksilberchlorid u. -jodid, Bildung von 94.
Mischungen, eutektische 85; von Zuckern, Schmelzpunkt 85.
Mohnöl, Verfälschung und Untersuchung nach dem Deutschen Arzneibuch 1069.
Moleküle, Berechnung des Durchmessers aus kapillar-elektrischen Versuchen 14; Polymerisation im festen und flüssigen Zustande 36; Raum derselben 13.
Molekularanziehung 12.
Molekulare Zwischenräume, Bestimmung in festen Körpern und Flüssigkeiten 13.

Molekulargewichtsbestimmung, mikroskopische Methode 55.
Molekulargröße der Verbindungen in festem Zustande, Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung 56.
Molekularkomplexe, Beziehungen zwischen den Größen derselben und den Ausdehnungskoëffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen 35.
Molekularvolumen, Berechnung aus den Atomvolumina der Bestandteile bei Halogensalzen 21.
Moloxyde 412.
Molybdän 604, 724; Anwendung zur Darstellung von Glühkörpern für elektrische Lampen 724; Bestimmung desselben und Trennung von Quecksilber durch Hydrazin 728; Bestimmung von im Stahl und in stahlbildenden Legierungen 693; neue Reaktion des 724.
Molybdänate, chlorierte, und die ihnen zugrunde liegende Säure 725.
Molybdäncarbid 726.
Molybdändiäpfelsäure, Drehungsvermögen 145.
Molybdänmalat, Drehungsvermögen 145.
Molybdänsäure, Farbenreaktionen der 724; Komplexverbindungen der mit organischen Säuren 730.
Molybdänstahle, Konstitution und Eigenschaften 686.
Molybdäntartrat 730.
Monarda citriodora, ätherisches Öl von 1769.
Monazitsand, Analyse 590.
Monazitendfraktionen, Zerlegung in die Komponenten 614.
Montanwachs, Analyse 1061.
Morphin 1852; Bestimmung in Opium und in Opiumtinktur 1853; toxikologische Untersuchungen des 1855.
Morphinchlorhydrat, Verfälschung mit Chininchlorhydrat 1854.
Moschus, Löslichkeit von künstlichem 1769.
Moststatistik für 1903 870.
Mucoide, Verbb. mit anderen Eiweißkörpern 2104.
Murexid, Konstitution desselben und ihm nahestehender Harnsäurederivate 1222.
Muscarine 1178.
Myristicin 1481.
Myronsaures Kalium, Verhalten des im tierischen Organismus und seine Hydrolyse durch die Fermente der Leber 2127.
Nahrungsmittel, Bestimmung des Schwefels und der Phosphorsäure in denselben, in Fäces und im Harn 2165; Konservierung von festen aller Art mittels Kohlensäure unter Druck 2165; Zusammensetzung gekochter pflanzlicher 2147.
Naphta, Einwirkung von Formalin auf dieselbe und ihre Fraktionen 828; Entstehung u. Untersuchung 824; russische, Darst. von Benzol und seinen Homologen aus nach Nikiforoff 1270; Unterscheidung derselben von ihren Destillaten und Naphtaresiduen 826.
Naphtacenchinon, Halogenderivate 171[illegible].
Naphtacridine, Bildung 2007.
Naphtalin, Schmelzgemische mit Nitrophenolen 85; Siedepunkte bei verschiedenem Druck, bestimmt mit dem Wasserstoffthermometer 45; Siedepunktsbestimmung unter verschiedenem Druck mit Hilfe des Wasserstoffthermometers 1258; Wirkung der Quecksilbersalze bei der Oxydation desselben mittels Schwefelsäure 1256.
Naphtalinderivate, einheitliche Ortsbezeichnung mit Zahlen 1253.
Naphtalinreihe, elektrochemische Reduktion einiger Nitrokörper der 1346; Isomerie der Amidine der 1390.
Naphtaquellen, Untersuchung der Gase der Berekeischen 824.
Naphtisatin, Darst. von Derivaten des α- und β- 1897; α- und β-, Darst. eines α- und β- Naphtalids des 1897.
Naphtochinonsulfosäure, Verwendung der 2160.
Naphtol, β-, Kondensation mit Formaldehyd und Ammoniak 1391.
Naphtole 1459.
Naphtolgelb S 1461.
Naphtolschwefelsäure, α-, Molisch-Udranszkysche Reaktion 1876.
Naphtolsulfosäuren, Geschichte der 1461.
Naphtylamin, Affinitätskonstante 296.
Naphtylamine, β-, arylsubstituierte, und ihre Darst. mittels der Sulfitreaktion 1389.
Naphtyldiphenylmethanfarbstoffe 1506.
Naphtylhydroxylamin, N-α- 1388.
Naphtylmagnesiumbromid, α- 2073.
Narkose, Beziehung zur Löslichkeit und Osmose 53.
Natrium 620; Bestimmung seiner elektrischen Leitfähigkeit mit der Induktionswage 207; Darstellung von durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natronhydrat unter Anwendung eines porösen widerstandsfähigen Diaphragmas 622; Fluorescenz seines Dampfes 160; metalli-

sches, Darstellung durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat 259; ultrarotes Emissionsspektrum 130.
Natriumacetessigester, Einw. auf die Dibromide der Kohlenwasserstoffe 961.
Natriumacetondicarbonsäureester, Einw. des Epichlorhydrins 970.
Natriumamalgam, Einwirkung auf Kaliumsalzlösungen 617; auf wässerige Lösungen 616.
Natriumamalgame 774.
Natriumamid, Untersuchung des und einiger seiner Reaktionsprodukte 623.
Natriumammonium 620; Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf 475.
Natriumbisulfit, Veränderung an der Luft 172.
Natriumcarbonat, Einwirkung des pikrinsauren Natriums auf Lösungen des 625.
Natriumchlorid, Leitfähigkeit desselben in Wasser-Äthylalkoholgemischen 221; Löslichkeit desselben in Gemengen von Wasser und Aceton 272.
Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester, Bildung durch die Reaktion zwischen Malonsäureäthylester, Natriumalkoholat und Chloroform in alkoholischer Lösung 1008.
Natriumferrisulfate, Darstellung 697.
Natriumhydrosulfit 453, 454.
Natriumhydroxyd, Darstellung für den Laboratoriumsgebrauch 622; und Natriumcarbonat, Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung derselben zur Darstellung von metallischem Natrium 259.
Natriumhypochlorit, Einw. auf aromatische Sulfonamide 1396.
Natriummetalanthanat 612.
Natriummethylat, Einw. auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid 1329.
Natriumnitrit, Analyse 487; Einwirkung von Kohlensäure 486; Einwirkung von Kohlensäure auf seine Lösungen 485, 486; Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gemenges mit Chlorammonium 327.
Natriumnitroprussid, Einwirkung auf Alkalien, Carbonate, Bicarbonate und Ammoniak 359.
Natriumnitroprussidreaktion, Empfindlichkeit 359.
Natriumorthoarsenat 522.
Natriumoxyd, Darstellung 622.
Natriumperchlorat, Bestimmung von im Natronsalpeter des Handels 623.
Natriumperchromat 718.
Natriumperoxyd in der qualitativen organischen Analyse, Ersatz der Lassaigneschen Stickstoffprobe 812, 814.
Natriumsulfit, Veränderung des anhydrischen und des kristallisierten an der Luft 456.
Natriumsuperoxyd, Anwendung in der Analyse 361.
Natriumsuperoxyd-Baryt-Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer namentlich schwer verbrennlicher und explosiver Verbb. 813.
Natriumstrontiumtrisulfoxyarsenat 523.
Natriumtetralanthanat 612.
Natriumthiosulfat, chemische Dynamik der Reaktionen mit organischen Halogenverbindungen 318; Doppelsalze mit Silberthiosulfat 784; elektrolytische Oxydation desselben und ihr Mechanismus 455; Komplexbildung mit Salzen von Nickel, Eisen, Thallium, Blei, Zink und Cadmium 348; tonende Wirkung einer Mischung mit Alaun 174; Untersuchung seiner Lösungen und unterkühlten Schmelzen 455; Zusammensetzung und Löslichkeit seiner Hydrate 455.
Natriumvanadatlaugen, Reinigung derselben und Beobachtungen über die Verfahren des doppelten Umsatzes zur industriellen Trennung von Metallen 535.
Natriumwolframat 731.
Natriumwolframate, Einwirkung von Zink 729.
Natriumwolframylbimalat, Drehungsvermögen 145.
Natriumwolframylbitartrat, Drehungsvermögen 145.
Natriumwolframylwolframat 729.
Natron, Analyse aus den Urnen von Maherpra 621.
Natronlauge 622.
Natronseifen, natriumsilikathaltige, Anwendung zum Festmachen von Flüssigkeiten, insbesondere Kohlenwasserstoffen und Alkoholen 1074.
Natronwasserglas, Analyse und Beurteilung 625.
Naturweine, Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in denselben 874.
Negative Ionen, Austritt derselben aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen 150.
Nelkenöl, Brechungsindex des 1769; Nachweis im Zimtöl durch die Phenolreaktion von Jacquemin 1774.
Neodym 601, 612; Darstellung von reinem Material und Versuche zur Zerlegung in seine Bestandteile 613;

Hydrüre und Nitride des 613; Versuche zur Darstellung von Alaunen desselben und neue Doppelsulfate 613.
Neodymacetylaceton 607.
Neodymcäsiumsulfat 613.
Neodymchlorid 347.
Neodymoxyd 601, 613.
Neodymschwefelsäure 606.
Neodymstickstoff 614.
Neodymwasserstoff 613.
Nephelometer, Instrument zur Entdeckung und Bestimmung opalescierender Niederschläge 398.
Nervreizung, elektrische, durch Wechselstrom 2158.
Nesslers Reagens, Farbenskala beim Arbeiten mit demselben 425.
Neurin 1177.
Neuronal 1196.
Neutralisationspunkt, Festlegung desselben durch Leitfähigkeitsmessungen 367.
Neutralisationswärmen einiger Pseudosäuren 123.
Nichtgerbstoffe, Absorption von 1826.
Nichttannin, Aufnahme durch die Haut, Einfluß der Berührungsdauer und der Natur der gerbenden Substanz 1826.
Nickel 699; Elektroanalyse von 700; körniges, Pulverisierung in rauchender Salpetersäure 700; Komplexbildung seiner Salze mit Natriumthiosulfat 348; Legierungen mit Kobalt 89; Nachweis 701; Passivität desselben 248; Pyridinkomplexe 349; reduziertes, in Gegenwart von Wasserstoff, Einwirkung desselben auf die Halogenderivate der Fettreihe 315.
Nickel und Kobalt, Trennung beider von Eisen durch Bleioxyd 701; Trennung voneinander und von anderen Metallen 700; Unterscheidung ihrer Salze 702.
Nickel und Zink, elektrolytische Trennung 740.
Nickelacetylacetonammoniak 348.
Nickelcäsiumchromat 716.
Nickelcarbonat 699.
Nickelcarbonyl, Darstellung desselben und von metallischem Nickel 699; Konstitution von 704; Reaktionen desselben mit den Halogenen und anderen anorganischen Substanzen 704; Reaktionen des mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Synthese der Aldehyde und Anthracenderivate 1273.
Nickelelektroden 236.
Nickelkaliumchromat 716.
Nickelkaliumerdalkalinitrite 703.
Nickeloxydhydrat 699.
Nickeloxydul, Darstellung eines zur Reduktion im elektrischen Ofen geeigneten 699.
Nickeloxydulsalze, Einwirkung des salpetrigsauren Kaliums auf 703.
Nickelrhodanidpyridin 351.
Nickelrubidiumchromat 716.
Nickelsalze 702; Einwirkung salpetrigsaurer Alkalien 702.
Nickelstahl, mangan- und kohlenstoffhaltiger 679.
Nickelstahle, Einfluß von Schwefel und Mangan auf 685.
Nickelstein, Chlorierung auf nassem Wege 342.
Nickelsulfat, Löslichkeitskurven seiner Hydrate 702.
Nicotin, Bestimmung des 1988; Bestimmung in Gegenwart von Pyridin 1988; Synthese des 1987; Verfahren zur Verminderung des Gehaltes in gebrauchsfertigen Tabakfabrikaten 1989; und Wasser, gegenseitige Löslichkeit 271.
Niederschläge, Filtrieren und Veraschen von schleimigen 358; organismenartige Gebilde in chemischen 80.
Nilblaubase als Reagens auf die Kohlensäure der Luft und über die Einw. von Farbsäuren auf Cellulose, Alkohol und Aceton 1798; mit Beiträgen zur Theorie der histologischen Färbungen 100; Modifikationen der 1798.
Niob 530, 536, 604.
Niobsäure 604.
Nitramin, Affinitätskonstante 296.
Nitranilin, m-, Jodierungsprodukt des 1378.
Nitranisol, Dielektrizitätskonstante 224.
Nitrate, Gehalt derselben in Rebenbestandteilen 873; Gewinnung derselben durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd 252; kolorimetrische Bestimmung derselben nach Sprengel 496; Reduktion derselben durch Pflanzenextrakte und Metalle und die beschleunigende Wirkung gewisser Substanzen bei dem Reduktionsprozeß 493; saure 492; zweiwertiger Metalle, Verbindungen mit Pyridin 351.
Nitratstickstoff, Bestimmung, modifizierte, nach Pelouze-Fresenius 494; Schloesings Methode zur Bestimmung desselben bei Gegenwart organischer Substanzen 495.
Nitrierung, Reaktionskinetik derselben 325.
Nitrifizierende Kraft von Bodenarten 488.

Nitrile, aromatische, Einw. von Persulfaten 1558; dimolekulare 1986; Einw. von Selenwasserstoff 1519.
Nitrimin und Nitriminsäuren 1103.
Nitrite, Bestimmung in Abwesenheit von Luft 487; einiger cyklischer Kohlenwasserstoffe 1345; Gewinnung derselben durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd 252; lösliche, Reaktion mit Kohlendioxyd 486.
Nitroacetonitril, Versuche zur Synthese 914.
Nitroalizarinalkyläther, Darst. 1702.
Nitroamidoanthrachinon, Darst. 1696.
Nitroaminobenzophenone 1654.
Nitrobenzaldehyd, o-, Kondensationsprodukt mit Phenol in Gegenwart von Salzsäure 1617.
Nitrobenzaldehyde, Kondensationsprodd. der o-, m- und p- 1616; o-, p-substituierte 1618.
Nitrobenzaldoxime, m-, isomere 1619.
Nitrobenzalphenylhydrazon 2066.
Nitrobenzol, Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion desselben 249; Diazotierung des 2029; Einw. von Magnesiumäthyljodid, Gefrierpunkt des 1336; Nitrierung desselben in konz. Schwefelsäure 325; Umwandlung des in Anilin durch das Philothion und die Hefereduktasen 2132.
Nitrobenzoylessigsäure, α- 1579.
Nitrobenzylalkohol, alkalische Reduktion des o- 1928; Reduktion des o- 1925.
Nitrobrenzschleimsäure, Konstitution und Bildung durch Nitrierung von Brenzschleimsäureäthylester 1872.
Nitrocamphen, Einw. von Stickstoffperoxyd auf 1- 1749.
Nitrocampher 1733.
Nitrocellulose 1168; Prüfung der Stabilität von 1167; Zersetzung der unterhalb ihrer Entflammungstemperatur 1167.
Nitrochlorbenzol, m- 324.
Nitroderivate 846, 1335; Reduktion der in alkalischer Lösung 2046.
Nitrodibenzoylmethan, p- 1677.
Nitrodimethylaminobenzaldehyd und einige seiner Derivate 1623.
Nitroessigsäureester, Darst. 913.
Nitroester, Synthese 978.
Nitroglycerinsprengstoffe, Bestimmung der Feuchtigkeit in 868.
Nitrohalogenbenzophenone 1654.
Nitrohalogenderivate des Benzols, Substitutionsgeschwindigkeit eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in ihnen 325.
Nitrohalogenkörper, Substitution der Halogene bei einigen 1343.
Nitroindol 1887.
Nitrokörper, aromatische 1337, 1338; Kondensation mit Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen 1336; Reduktion derselben durch Zinnhalogenüre 315.
Nitrokohlenwasserstoffe, Darst. 1169.
Nitronaphtalin, a-, Nitrierung desselben 325.
Nitronaphtaline, Umwandlung in Nitrosoderivate des Naphtols 1459.
Nitrophenole, Schmelzgemische mit Naphtalin 85.
Nitrophenylmilchsäureketon, o-, Verfahren zur Darst. und zum Löslichmachen 1651.
Nitroresorcin, Darst. des flüchtigen 1465.
Nitrosoderivate 846.
Nitrosodimethylanilin, additionelle Verbindungen 286; Affinitätskonstante 296; p-, Absorptionsspektrum von 1381.
Nitrosodiphenylamin, Bildung aus Diphenylnitrosamin 1381.
Nitrosoessigester, Einw. von N_2O_3 und N_2O_4 912.
Nitrosoindole 1894.
Nitrosomethylanilin, Affinitätskonstante 296.
Nitrosonaphtol, Verwendung in der quantitativen Analyse, besonders zur Trennung von Eisen und Zirkon 361.
Nitrosonitronaphtol 1460.
Nitrosophenylendiamin 1422.
Nitrosopyrrole, Umformungen der 1882.
Nitrosoresorcinmonoäthyläther, α-, Modifikationen von 1464.
Nitrosoresorcinmonoalkyläther, Modifikationen von 1464.
Nitrososulfonsäure 458.
Nitrosoverbindungen, aromatische, Darstellung 1522; Molekulargewichte der gelben 1523.
Nitrosozimtsäuren und ihre Ester 1523.
Nitrosylchlorid, Darstellung 488.
Nitrotoluol, α-, Oxydation des 1340; m- und p-, Bedeutung des Kathodenmaterials für die Reduktion des 1341.
Nitroverbindungen, aromatische, reduzierende Einw. von Magnesiumamalgam 1335; Zersetzung von 1738.
Nitroxyl 458; (Dioxyammoniak), neue Reaktion 483.
Nomenklatur 801.
Normalelektrode 235; Verhalten von Quecksilbersulfat 233.
Normalelemente 234.
Normalflüssigkeiten und Titersubstanzen 372.
Normalkalk 644.

Normallösungen, Einstellung der 371.
Normalsubstanzen zur Titerstellung und über Jodometrie 373.
Nucleïnbasen, Bestimmung der im Safte von Beta vulgaris 2153.
Nucleïnsäure 2093; Bindung der Purinsäuren im Molekül der 2093.
Nucleïnsäuren, Darst. und Analyse einiger 2092; Vorkommen einer Lävulinsäure bildenden Atomgruppe in 2092.
Nucleoalbumine 2085.
Nucleoproteïd der Leber 2094.
Nucleoproteïde 2092; Selbstverdauung von 2094; und ihre Spaltungsprodd. 2092.
Nukamiso, Mikroben des 2126.

Oberflächenspannung und molekulare Komplexität homologer optisch-aktiver Körper 40; und Molekulargewicht von verflüssigtem Stickstoffoxydul 39.
Obstsäfte, Beurteilung der 2154.
Öl, fettes, aus der Erdbeere 1066; der Samen von Carthamus tinctorius 1072; von Aspidium spinulosum, Zusammensetzung des 1063.
Öle, Analyse 1061; der Citrusreihe 1762; Einfluß der Spaltungsprodukte der Albuminoidsubstanzen auf die Verseifung der durch das Cytoplasma 1022; Erkennung der Verfälschungen durch den Thermoleometer 1016; Farbenreaktionen fetter 1014; Thermostat zur refraktometrischen Prüfung der 1015; Veränderung der Konsistenz von fetten 1062; Veränderung fetter mittels Bakterien 1062; Vergleich der Halogenabsorption nach Hübl, Wijs, Hanus u. Mac Ilhiney 1018; Verseifung zusammengesetzter 1062; und Fette, Bestimmung des Unverseifbaren in 1026.
Ölkuchen, Analyse 1061.
Ölsäure, Überführung derselben und ölsäurehaltiger Fettsäuren in feste Fettsäuren mittels Schwefelsäure 925; 2,3- 925; Δ''- 925.
Ölsäuren, neue 924.
Ölsamen, Analyse 1061.
Oktohydroanthracen 1268.
Oktowolframat 729.
Olefin-Ketonverbindungen 1673.
Oleïn, biochemische Synthese des und einiger Ester 1012.
Oleum Pini silvestris 1764.
Oleum Pini strobi 1764.
Olivenöl, Bestimmung des Ölgehaltes in den Preßrückständen 1071; Eigenschaften von solchem, das zum Einmachen von Sprottkonserven gedient hat 1071; Einfluß der Belichtung auf 1013; Nachweis von Cottonöl 1070; Ranzigwerden des und Bildung der freien Säure 1070; algerische 1069; tunesische, Nutzbarmachung der flüssigen Rückstände 1069.
Ononin 1830.
Opalescenzerscheinungen, Erklärung derselben in der Nähe kritischer Zustände 34.
Opium, persisches 1852; Untersuchung 1852.
Optisch-aktive Verbindungen, Kristallform einiger 1590.
Orangenöl, südamerikanisches 1769.
Organe der Lebewesen, Änderungen in den Dimensionen und im Volumen derselben und die Notwendigkeit ihrer Untersuchung bei anthropologischen und paläontologischen Studien 2158; menschliche, Bestimmung der anorgan. Bestandteile in 2159.
Organische Analyse 801, 811; Anwendung von Natriumperoxyd zur 812, 814; Basen s. Basen 1613; Chemie 801; Flüssigkeiten, Entfärben und Klären der 810; Substanz im Boden und Untergrund 2146; Substanzen, sauerstoffhaltige, Verbb. mit Aluminiumchlorid 806; Verbindungen, kristallographische Untersuchungen 1264.
Organomagnesiumderivate der im Kern disubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, Einw. von Kohlensäure 2070; der monobromsubstituierten Phenoläther, Einw. von Kohlensäure 2070.
Organomagnesiumlösungen, Einwirkung auf die Halogenderivate des Phosphors, Arsens und Antimons 1242.
Organomagnesiumverbindungen der aromatischen Reihe, Einw. der Phosphorchloride 2068; der aromatischen im Kern mono- und dihalogensubstituierten Kohlenwasserstoffe, Einw. von Schwefel und Selen 2070; Oxydation der gemischten und Synthese von Phenolen 2070.
Orlean, Reaktion auf 1803.
Orseilleflechten, Bestandteile und Chromogene der 1822.
Orsellinsäure, Konstitution der 1587.
Orthophosphorsäureanilid und seine Homologen 1399.
Osmium, Darstellung feinster Glühfäden aus 795.
Osmiumdrähte 795.
Osmose 49; Beziehungen zur Löslichkeit und Narkose 53.
Osmotische Erscheinungen, Fundamentalgesetz derselben 46.

Osmotischer Druck, Abhängigkeit desselben vom Druck 48; Messung, direkte, von hohem 46.
Osseomucoid, Verbreitung des 2105.
Oxalate, Zersetzung durch Hitze 977.
Oxalatobromid 722.
Oxalatojodid 722.
Oxalessigester, Einw. der Diazochloride auf 2062; Einw. der Tetrazochloride 2064; Prod. der freiwilligen Veränderung des 970.
Oxalessigsäureester, Einw. der Diazochloride im Überschuß und in Gegenwart von Alkali 2063.
Oxalsäure, geschwefelte Anilide der und ihre Umwandlungsprodukte 1416; Verteilungskoëffizient zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
Oxalsäurephenylhydrazidhydrazid und Derivate 2059.
Oxamidderivate, aromatische 1415.
Oxazolgruppe 1928.
Oximidoester und -säuren 949.
Oximidoverbindungen, Einw. der Oxyde des Stickstoffs auf 1111; Einw. von salpetriger Säure und Salpetersäure auf $\alpha\beta$- ungesättigte aromatische 1110.
Oxobenzylphenylbutyrolacton 1573.
Oxoctenol 888.
Oxodiphenylbutyrolacton 1573.
Oxoisopropylphenylphenylbutyrolactone und ihre Umwandlungsprodukte 1574.
Oxolactone, α-, und ihre Umwandlungsprodukte 1573.
Oxonitrophenylbutyrolacton 1573.
Oxophenylbenzylbutyrolacton und seine Umwandlungsprodukte 1577.
Oxophenylmethoxyphenylbutyrolacton und seine Umwandlungsprodukte 1576.
Oxyacetaminobenzalacetophenon 1663.
Oxyaldehyde, Phenylhydrazone einiger aromatischer 1624, 1626; β-, Einw. magnesiumorganischer Verbindungen auf dieselben und auf Ketonalkohole 865.
Oxyalkyläthylenketone, β-, Einw. des Hydroxylamins und des Hydrazins 1909.
Oxyalkyläthylensäuren, β-, 930; Spaltung durch Hitze 930.
Oxyanthrachinon, Darst. desselben und seiner Halogenderivate 1702.
Oxyanthrachinone, Darst. von Chlorderivaten der nicht färbenden β- 1702; Einführung von Aminresten in 1703.
Oxyazobenzole, tinktorelles Verhalten der drei isomeren 2044.
Oxyazofarbstoff, Darst. aus Dichlornaphtylaminsulfosäure 2048.
Oxyazofarbstoffe, Darst. 2047; Darst. beizenziehender o- 2050; Darst. nachchromierbarer o- 2048.
Oxyazoverbindungen, p-, Beziehungen zu Chinonhydrazonen 2042; Einfluß ungesättigter Seitenketten auf das Kuppelungsvermögen von Phenolen und die Färbung der resultierenden 2040.
Oxybenzaldehyd, oxydierende Chlorierung des 1629.
Oxybenzoësäuren, Wismutverbb. von 1566.
Oxybenzylalkohole, Darst. von Amidoderivaten derselben und ihrer Äther und Ester 1484.
Oxycarbonsäuren, Nitrile der 805; α-, Einw. der Hitze auf 942.
Oxycrotonsäurelacton und die substituierten Crotonsäuren 921.
Oxycyklohexancarbinole, Darst. 1565.
Oxycyklohexancarbonsäuren, Darst. 1565.
Oxyd, allgemeine Methode zur qualitativen Bestimmung der Anwesenheit desselben 360.
Oxydasen, chemische Natur derselben 332, 2127.
Oxydation und Reduktion im animalischen Organismus und die toxische Wirkung von stark oxydierenden und reduzierenden Subtanzen 2161.
Oxydationserscheinungen 414.
Oxydationsgeschwindigkeit von Guajacol 314.
Oxydationsmittel, Theorie derselben 310.
Oxydationsprozesse, Primäroxydtheorie derselben 309.
Oxydations- und Reduktionsreaktionen, reversible, in Lösungen 301.
Oxydihydrobase, Synthese einer 2005.
Oxydinitrodiphenylamin, Chlornitro- und Nitroderivate des 1382.
Oxydiphenylmethan, Einw. von Brom auf p-, 1446.
Oxyflavonol, Synthese des 2- 1959, 1960.
Oxyfuchsone 1497.
Oxyfumarsäureester, Einw. der Diazochloride auf die substituierten 2064.
Oxyhämoglobin, Dissoziation desselben und Einw. der Konzentration und der Temperatur 2096; Dissoziationsspannung des im menschlichen Blute 2096; Gleichgewichte mit Hämoglobin und gelöstem Sauerstoff 305.
Oxyhydrochinon, Darst. 1846; Kondensation des mit Aldehyden 1478, 1479.
Oxyisocarbostyril, 4- 1998.
Oxymethyläthylbromnitrobenzol, 1, 3, 6-. Nitrierung des 1441.
Oxymethyläthylchlornitrobenzol, 1, 3, 6-, Nitrierung des 1441.
Oxymethylanthrachinondrogen, Wertbestimmung der 1707.

Oxymethylenverbindungen, Methoden ihrer Bildung 1736.
Oxynaphtaldehyd 1630; Kondensationen mit Acetessigester und Analogen 1631; Kondensationen mit Acetondicarbonsäure 1627.
Oxynaphtoësäure, Darst. von zur Herstellung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen aus 2047.
Oxyphenyläthylenketone, β-, Einw. des Hydroxylamins u. des Hydrazins 1909.
Oxyphenylhydroxylamin, p-, Methyl- und Äthyläther desselben und die daraus dargestellten Azoxyverbb. 1455.
Oxypivalinsäure 939; Einw. der Entwässerungsmittel auf 940.
Oxysäureester, Reduktion der 933.
Oxysäuren, Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Ester der 1515.
Oxystearinsäure, α- 942.
Oxyvalerolactone, innere 903.
Ozobenzol 1275.
Ozon 416; Bildung bei hohen Temperaturen 415; Einw. auf Wasserstoff 416; Ionisation bei der Bildung 416; Verwendung zu quantitativen Fällungen und Trennungen 362; Wirkungsweise des bei der Oxydation 417, 1282.
Ozonapparat 206.
Ozongehalt der Luft und elektrische Leitfähigkeit 415.
Ozonide 417; von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen 1283.
Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen elektrischen Entladung 414; des Sauerstoffs im Siemensschen Ozongenerator 415.

Palaquium oblongifolium, Samen von 1072.
Palladihydrat 795.
Palladium, Bestimmung des und Trennung von anderen Metallen durch Acetylen 795; Bestimmung desselben und Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin 794; elektrolytische Fällung des 365, 793; Sulfocyanüre des zweiwertigen 795; Sulfocyanverbindungen 795; Trennung des in mineralsaurer Lösung durch Hydrazin 794.
Palladiumammoniumdipentamonosulfid 452.
Palladiumdraht, fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem 309.
Palladiumsalz 794.
Palladiumwasserstoff, Anwendung als Reduktionsmittel in der quantitativen Analyse 361.
Panchromatische Platten, Darst. derselben von besonders großer Rotempfindlichkeit 1998.
Pankreas, aktivierende Substanz des 2122; peptonspaltende Fermente desselben und des Darmes 2137.
Pankreasextrakt, Ionenwirkung durch wässerigen bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und der Hydrolyse von Buttersäureäthylester 334.
Pankreasnucleoproteïd 2094.
Pankreassekret, menschliches 2137.
Pankreasselbstverdauung, Endprodukte der 2082.
Pankreastrypsin, zur Frage der einheitlichen und spezifischen Natur des 2137.
Papaverin 1862; Überführung in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase 1861.
Papaveriniumbasen 1860.
Papier, Ermittelung des Gehaltes an verholzten Fasern mittels des Kolorimeters 1163; Herstellung 1163; Herstellung von antiseptischem 1163.
Paraffin, Einw. von Schwefelsäure [illegible] Mischungen mit hochschmelzenden Stoffen 830; refraktometrische Bestimmung 829.
Parakautschuk, Abbau des mittels Ozon 1779.
Paramoecium aurelia, letale Konzentration von Säuren und Salzen gegen [illegible]
Paranitranilin, Darst. von 1378.
Paranitrophenol als Indikator 371.
Parasaccharin, Konstitution des [illegible] Oxydationsprodukte des 1009.
Parazinnsäure 598.
Parazinnsäurechlorid 598.
Passives Eisen, Reflexionsvermögen desselben 247.
Passivität des Nickels 248; der Metalle 246; von Metallen in Beziehung zu Zeit und Temperatur 247.
Pastillenpresse, Abänderung 396.
Patschuliöl, Zusammensetzung 176[illegible]
Pelze, Färben von 1810.
Pentadiën 839.
Pentamethylendiamin, Bildung [illegible] Piperidin 1175.
Pentamethylenglycol, Synthesen desselben, des Pimelinsäurenitrils [illegible] der Pimelinsäure 866.
Pentamethylenreihe, Synthesen 86[illegible]
Pentensäuren 923.
Pentosane, Bedeutung der als Bestandteile der Futtermittel, insbesondere des Roggenstrohes 1157.
Pentosurie mit Ausscheidung von optisch-aktiver Arabinose 1210.
Pepsin, Autodigestion des 2136; Bindung des an Salzsäure, unters[illegible]

am Harnpepsin 2135; -Glutinpepton 2084; Hemmung seiner Wirkung durch Salze 2136.
Pepton, Vorkommen in Pflanzensamen 2084.
Perborat 658.
Perborax 658.
Percaglobulin, charakteristischer Eiweißkörper aus dem Ovarium des Barsches 2089.
Perchlorat, Reduktion auf nassem Wege 442.
Perchromate 718.
Perchromsäure 718.
Periodisches System, neue Theorie 19; und Valenz 17.
Perjodate, Elektrolyse 446.
Perjodide, Bildung in Nitrobenzollösung 347; Bildung von in organischen Lösungsmitteln 618; der Alkalimetalle und der alkalischen Erden 347.
Perlmutterfarben, Bildung durch Belichtung von Leimchromat, Kieselsäure, Eiweiß 105.
Permanganat, Oxalsäurereaktion, Kinetik derselben 312.
Pernitrosoverbindungen, Konstitution 846.
Peroxydase aus Meerrettichwurzeln 333; Wirkungsweise der 2128; Wirkungsweise derselben bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoffsäure 333, 2128; Wirkungsweise und Geschwindigkeit der Reaktion 333, 2128.
Peroxyde, Rolle derselben in der Chemie der lebenden Zelle 332, 333, 2127.
Peroxylaminsulfonate 482.
Peroxylaminsulfosäure 483.
Persulfat, organisches 1973; Reaktion mit Thiosulfat 175; Verwendung zu quantitativen Trennungen 362.
Persulfate, antiseptische und physiologische Wirkung und Nachweis in Vergiftungsfällen 465; Bestimmung 464; Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in organischen 1993; Darstellung 464; elektrolyt. Darstellung 252.
Persulfocyansäure, Konstitution der 1236.
Perubalsam, Bestandteile des weißen 1793.
Petersilienapiol, Konstitution des 1482.
Petitgrainöl, Gewinnung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ aus 863.
Petrographie, Entwickelung der 7.
Petroläther 821.
Petroleum, argentinisches 825; des Handels, neutrale Schwefelsäureester im 827; Untersuchung u. die sog. Natronprobe 827; Gewinnung von Nitroprodd. aus 828; optische Untersuchung desselben und seiner Destillationsprodd. 825; Umwandlung seiner Kohlenwasserstoffe in Alkohole und Fettsäuren durch Verseifung von Walrat 828.
Petroleumindustrie, Unterscheidung des rohen Erdöls von seinen Destillaten und Rückständen 822.
Petroleumkohlenwasserstoffe, fraktionierte Trennung in der Kälte, Trennung der Kohlenwasserstoffe durch Alkohol 826.
Pfeffer, flüchtiges Alkaloid im 1863; Untersuchung des 2156.
Pferdebluthämoglobin, Heteromorphismus 2097.
Pflanzen, Bestimmung von Sulfaten in 2145; von den Wurzeln getrennte, Gasaustausch im Dunkeln zwischen diesen und der Atmosphäre 2144.
Pflanzenchemie 2142.
Pflanzenfarbstoffe, Versuche zur Synthese gelber 1957.
Pflanzenfasern, die Lignin enthalten, Einw. von Natriumsuperoxyd auf 1162.
Pflanzengummi 1158.
Pflanzenkeime, Giftwirkung von Salzen und Säuren auf 54.
Pflanzensamen und Keimpflanzen, Vorkommen von anorganischen Phosphaten in 2145.
Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution 1815.
Pflanzentalg, chinesischer 1066.
Pflanzentrocknen, Periode der nicht umkehrbaren Heubildung, endliches Gleichgewicht bei mittleren atmosphärischen Bedingungen 2143; Periode der Vitalität, Befeuchtung mit flüssigem Wasser, unvollständige Umkehrbarkeit, Änderungen der Dimensionen und des Volumens der Gewebe und Organe 2144.
Pflanzliche Produkte, Bestimmung des Ammoniaks in 1147; Substanz, die aufeinander folgenden Zustände der 2146.
Pharaoschlangen 778.
Phase, flüssige, Anwendung der Gasgesetze auf 31.
Phasenlehre, heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte derselben 4.
Phasenregel 273; Beweise für dieselbe 274; Polemik über dieselbe 275.
Phasenwechsel binärer Gemische, Volumenänderung bei demselben 276.
Phellandren 1750.
Phenacetin, neue Farbenreaktionen des 1455.
Phenanthren, Bildung aus Fluoren 1296; Brom- u. Bromnitroderivate des 1330; Einw. von Chromylchlorid 1292.

Phenanthrenchinon, Bromderivate des 1709; Kondensationen mit Ketonverbindungen 1709.
Phenanthrenchinondibromid 1709.
Phenanthrenreihe 1709; elektrochem. Reduktion einiger Nitrokörper der 1346.
Phenetidin, p-, Äthylsulfonderivate des und ihre pharmakologische Bedeutung 1454.
Phenochinone, Konstitution der 1689.
Phenocoll, Nachweis des in Vergiftungsfällen 1455.
Phenol, Kondensationsprodd. mit Aldehyden der Fettreihe 1434; Nitrierung desselben 325; Titration des 1433; Verteilungskoëffizient desselben zwischen Wasser und Amylalkohol 272; Viscosität der Lösung mit Wasser 76.
Phenoläther mit der Pseudoallylkette, R . C $(CH_3)=CH_2$ 1447; Organomagnesiumderivate des monobromsubstituierten und Einw. von Kohlensäure 2070; Reduktion ungesättigter durch Natrium und Alkohol 1430; Verhalten bei der Zinkstaubdestillation 1433.
Phenolcarbonate, Einwirkung sekundärer Basen auf 1433.
Phenole, Bromierung der 1436; des Steinkohlenteers, Trennung der von den Neutralölen 1430; Einw. von salpetriger Säure auf gebromte 1432; Einw. von Zinkchlorid auf 1443; elektrolytische Oxydation von 1476; Kondensation mit Anthrachinon 1693; mit 1 At. Sauerstoff 1428; mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff 1462; Synthese von 2070.
Phenolester, Spaltung durch organische Basen 1371, 1457.
Phenolphtaleïn, Ionisationskonstanten desselben und seine Anwendung als Indikator 304; Konstitution des 1592.
Phenoxybenzoësäuren, neue 1569.
Phenylacenaphtylmethan, aromatischer Kohlenwasserstoff 1299; Konstitution desselben und seiner Oxydationsprodukte: β-Benzylnaphtalsäure und β-Benzoylnaphtalsäure 1300.
Phenylacridincarbonsäure, Methylierung der 2005.
Phenylacridine 2004.
Phenyladenin 1227.
Phenyläther 1433.
Phenyläthercarbonsäure, Darst. 1569.
Phenyläthersalicylsäure, Darst. 1569.
Phenylalanin, Derivate des 1560; Synthese des 1559.
Phenylamidoacetonitril, Darst. desselben und seiner Verbindungen 1393.
Phenylaticonsäure, Derivate der 988.
Phenylazoäthyl, Einw. von Zinkäthyl 2037.
Phenylazoisovaleriansäure, β-, Konstitution der 1920.
Phenylbenzenylphenylaminoamidin und Diphenylbenzenylaminoamidin, Isomerie 1525.
Phenylbenzochinon 1692.
Phenylbenzylmethylammoniumsalze 1357.
Phenylbrenztraubensäure, Kondensation mit Piperonal, Zimtaldehyd und Furfurol 1575.
Phenylbrombutyrolacton, Polymerisierung desselben unter Bromwasserstoffabspaltung 906.
Phenylcarbaminsäureazid, Einw. auf Glycocoll 1540.
Phenylcarbonat, Chlorierung in Gegenwart von Jod und von Antimonchlorid 1436.
Phenylchinolin 2000, 2001.
Phenylcumarin und Phenyloxyzimtsäurenitril 1584.
Phenyldiazodiphenylamin, Substitutionsderivate des 2033.
Phenyldiazoniumchlorid, Wechselwirkung mit Zinkäthyl 2030.
Phenyldimethylallylammoniumverbindungen 1358.
Phenyldithiourazol 1941.
Phenylendiamin, Affinitätskonstante 296; Kondensation mit Phtalonsäure 2024; neue Base aus 1422; Oxydationsprodukte des 1422.
Phenylglycincarbonsäure, Bildung aus Anthranilodiessigsäure 1546; Darst aus Sulfophenylcarbonsäure 1551.
Phenylglycincarbonsäuren, halogensubstituierte, Darst. 1554.
Phenylhydrazin, Einw. auf arylthiosulfonierte Acetessigester 1351; Einw von Natriumphenylglycidat auf 1919.
Phenylhydrazinobuttersäure, s-β-, Konstitution der 1920.
Phenylhydroresorcin, Acetylderivate des 1462.
Phenylhypoxanthin 1227.
Phenylisocrotonsäure, Polymerisierung 905.
Phenylisocrotonsäureanhydrid 1563.
Phenylisocyanat, Dielektrizitätskonstante 224; Verhalten zu 1,3-Dicarbonylverbb. 1118.
Phenylmagnesiumbromid, Einwirkung von Acetylen 1250.
Phenylmalonsäurenitril 1593.
Phenylmethylamidochlorpyrazol, Darst. 1910.
Phenylmethylpropen 1293.
Phenylmethylthiopyrazolon 1918.
Phenylnitroäthanol, sekundäres 1484.

Phenyloxyzimtsäurenitril und Phenylcumarin 1584.
Phenylparaconsäuren, isomere 989.
Phenylpyridylcarbinole, α- und γ- 1986.
Phenylsenföl, Dielektrizitätskonstante 224.
Phenylsiliciumverbindungen, Darstellung 2068.
Phenylsulfide, gemischte 1451.
Phenyltrimethylpyrazol 1910.
Phenylurazol, Acetylderivate des 1940; Darst. des aus α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid 1939.
Phenylverbindungen der Elemente der Phosphorgruppe 2068.
Philothion, eine angeblich Schwefel reduzierende Diastase 2132; Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch dasselbe und die Hefereduktasen 2132.
Phloroglucin, Bildung von durch Einw. von Malonsäureester auf sein Natriumderivat 1480; Vorkommen in Pflanzen 1479.
Phloroglucintrimethyläther, Einw. von Salpetersäure auf 1480.
Phoron, Einw. von Magnesiummethyljodid auf 1114.
Phosphate 504; Bestimmung derselben in wässerigen Extrakten von Böden und Pflanzen 511; kolorimetrische Bestimmung 507; Vorkommen anorganischer in Pflanzensamen und Keimpflanzen 2145; wenig lösliche, Einwirkung von Wasser und Salzlösungen 505.
Phosphor 498; Bestimmung des in Lösungen 499; Bestimmung des in organischen Körpern mit Hilfe von Natriumsuperoxyd 501; Bestimmung des in Phosphoröl und ähnlichen Präparaten 500; Einw. der Organomagnesiumlösungen auf die Halogenderivate des 1242; Emanation 152; flüssige Hydride desselben als leitende Lösungsmittel 215, 216; Gewinnung einer organischen Verb. des in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen 2147; Natur der in der Weizenkleie hauptsächlich vorkommenden Verbindung 1244; Selbstentzündung des gelösten 406; Wirkungsweise desselben in Minerallagern 499; und Arsen, Best. in organ. Verbb. 818.
Phosphorchloride, Einw. auf die Organomagnesiumverbb. der aromatischen Reihe 2068.
Phosphorchlorür, Einw. von Ammoniak auf 659.
Phosphorescenz, Einfluß einiger chemischer und osmotischer Vorgänge auf dieselbe 155.
Phosphorescenzspektra von Erdalkalisulfiden 156.
Phosphorescierende Stoffe 155.
Phosphorescierender Schirm, Beobachtungen mit demselben 154.
Phosphorescierendes Calciumsulfid, Wirkung der Strahlen desselben auf die Milchsäuregärung 155.
Phosphorescierendes Zinksulfid 158.
Phosphorfluoride, physikalische Konstanten derselben 502.
Phosphorgruppe, Darst. der Phenylverbindungen der Elemente der 2068.
Phosphorluft, Ursache ihrer Leitfähigkeit und der Ionisation 498.
Phosphormolybdänreaktion des Urins 1215.
Phosphoroxyfluorid 502.
Phosphorpentachlorid, Einw. auf trisubstituierte Harnstoffe 1411; Zersetzungspunkte 298.
Phosphorpentafluorid 502.
Phosphorsäure, Bestimmung der als Magnesiumpyrophosphat 508; citronenlösliche, Bestimmung in Thomasmehlen 510; Derivate der fünfbasischen 506; im Thomasmehl 509; jodometrische Bestimmung 507; Leitfähigkeit ihrer ätherischen Lösungen 504; Vorteile der direkten Bestimmung derselben als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid 509.
Phosphorsäuren, Keton- und Aldehydderivate der 1244.
Phosphorsesquisulfid, Einwirkung der Wärme und des Lichtes auf Mischungen desselben mit Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung 512.
Phosphorstickstoffbasen vom Typus $(RNH)_3P{=}NR$ 1398.
Phosphorsulfide, Bereitung in der Kälte 511.
Phosphortribromid, neue Methode zur Darstellung 502.
Phosphortrifluorid 502.
Phosphorverbindungen 1242, 2068; Darstellungsmethode organischer 1242; organische 1243.
Phosphorwasserstoff, Molekulargewicht des festen 501; Reagens auf 502.
Photochemie 162.
Photochemische Messungsmethoden für klimatologische Zwecke 164; Reaktionen, umkehrbare, im homogenen System 163.
Photographie 162.
Photographien, Gewinnung farbiger 179; sich überdeckender Spektren, dunkle Streifen auf den nach Lippmanns Verfahren hergestellten 169.
Photographische Bäder, Verhütung des Mattwerdens von lichtempfindlichen

glänzenden Geweben in ihnen 179; Bilder, Anwendung der Leukobasen organischer Farbstoffe zu ihrer Darstellung 178; Druckverfahren, Gummi- und Pigmentdruck, Ozotypie, Kallitypie, Katatypie 177; Entwickelung, Versuch der Darstellung des Gesetzes derselben in Funktion ihrer Dauer 169; Platte, Einwirkung verschiedener Stoffe 168; Platte, Einwirkung von Holz auf dieselbe im Dunkeln 168; Schichten, chemische Wirkungen auf dieselben 166; Schichten, Versuch einer Systematik der Wirkungen chemischer Agenzien auf dieselben 165.
Photographischer Entwickelungsprozeß, der feinkörnige Bilder ergibt 173.
Photographisches Bild, zweite Umkehrung 167.
Photometer, chemisches 164.
Phtaleïnsalze, Konstitution der 1592.
Phtalimid, Einw. der gemischten Organomagnesiumverbb. auf dasselbe und auf Phenylphtalimid 1592.
Phtalimide, Einwirkung magnesiumorganischer Verbb. auf alkylierte 1591.
Phtalonimid und Phenylendiamin 2025.
Phtalonmethylestersäure, Konstitution 1606.
Phtalonreaktion, Mechanismus und Grenzen der 1996.
Phtalonsäure, Kondensation mit Phenylendiamin 2024.
Phtalsäure, Verbindungen mit Wismut 1590.
Phtalsäureanhydrid, Einw. auf Naphtylmagnesiumbromid 1584; Wechselwirkung mit aromatischen Diaminen 1591.
Phtalylbenzoylaceton 1679, 1680.
Phtalylderivate der α-Aminopropionsäure 1590.
Phylloerythrin, Identität mit Cholehämatin 1800.
Physikalisch-chemische Methoden, Anwendung zur Untersuchung der verschiedenen Erscheinungen der Biologie 330.
Physikalische Chemie 1; Verwandtschaft und Massenwirkung, Beziehung zur Giftigkeit 53.
Physikalisches Praktikum 2.
Physiko-chemische Konstanten, Zahlenwerte einiger wichtiger 23; Untersuchungen über die Fermente 330.
Physiologisch wichtige Substanzen 1199.
Phytoglobuline 2085.
Picolin, Einw. von Formaldehyd auf α- 1982.
Picolylalkin, Derivate des α- 1981.
Picolylmethylalkin, Derivate des α- 1981.
Pigment der Nebennieren 2164.
Pigmente, melanotische 2108.
Pikraminsäure 1440.
Pikrate ungesättigter Verbindungen 1468.
Pikrinsäure, chemische Wirkung des Lichtes auf eine wässerige Lösung derselben bei Gegenwart von Brom 1440; Verteilungskoëffizient zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
Pikrolonate einiger physiologisch wichtiger Verbindungen 1171.
Pilocarpin, Farbreaktionen des 1862.
Pilze 2140.
Pimelinsäure, Darst. der normalen 986.
Pinakolin, Dielektrizitätskonstante 224.
Pinakolinoxim 1103.
Pinen, Einw. von Nitrosylchlorid 1747.
Pinnoit 281.
Pinophoron 1727.
Piperazin, Synthese eines Derivates desselben durch Polymerisation des Chloräthylamins 2023; Zerlegung der quaternären Salze des durch Alkalien 2023.
Piperidingruppe 1989.
Piperidinharnstoffe 1990.
Piperonal, Einw. von Magnesiumäthyljodid auf 1635; Einwirkung von Magnesiummethyljodid 1634; Kondensationen 1636.
Piperonylacroleïn, Kondensationen 1636.
Pipetten, neue Formen 380.
Plastizität von Silikaten 80.
Platin, Abtreiben seiner silber- und silber- und goldhaltigen Legierungen 798; Bestimmung des und Trennung von Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Wolfram, Kobalt, Nickel, Zink und Cadmium in ammoniakalischer Lösung durch Hydrazin 797; Einwirkung der Salzsäure 163; elektrolytische Auflösung, Verfahren zur Darstellung von Platincyanüren 799; gravimetrische und volumetrische Bestimmung 796; Kompressibilität 80; Oxyde des 798; Sauerstoffentziehung durch 796; Verflüchtigung des 796; Versuche über Legierungen mit Gold und Silber 798; Vorkommen im Wollastonit der Insel Sumatra 796.
Platin-Gold-Silberlegierungen 792.
Platinbasen, Konstitution der 800.
Platindioxyd und seine Hydrate 798.
Platingruppe, kolloidale Metalle der 102.
Platinmetalle 793.
Platinoxydul und Hydrate 799.
Platinschwarz, Anwendung desselben zur Hydrolyse und Synthese von Fetten 320; Mechanismus seiner katalytischen Wirkungen 309
Platinsulfat, Analyse des von Margules dargestellten 799.

Platintiegel, Haltbarkeit 403.
Platinverbindungen, ammoniakalische 800.
Platodiammoniakdipyridinchlorüre 800.
Platodiammoniakditriäthylphosphinchlorüre 800.
Platopyridinamminchlorür 800.
Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür 800.
Platosemiäthylsulfinsemidiamminchlorür 800.
Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür 800.
Platosemidiamminchlorid 800.
Platosemidiamminsemipyridinchlorür 800.
Platosemipyridinäthylsulfinchlorür 800.
Polarimeter, Durchflußröhre für 1145; Laurentsches, Ablesungen 1144.
Polarisation galvanischer Elemente bei Gegenwart von festem Salz 241; von Elektroden von Platin, Gold und Palladium 241.
Polarisationskolorimeter 398.
Polelektroden, Verfahren zur Darstellung positiver versandfähiger in Bleischwammplatten umgewandelter und daraus durch Formation wieder zu erhaltender 240.
Polonium 195; Anwendung zur Potentialdifferenz der Metalle 230.
Polyazofarbstoffe, Darst. aus 1, 8-Amidonaphtol- 3, 6-disulfosäure 2054; Darst. von Baumwolle direkt färbenden 2054.
Polyhalit 282.
Polymerisation der Molekeln im festen und flüssigen Zustande 36.
Polyoxyanthrachinonchinoline, Darst. 1706.
Polypeptide, der Diaminosäuren 1188; Synthese der 1183, 1184, 1559, 1560, 1885, 1886.
Polysaccharide 1137.
Polysulfide von Schwermetallen, kristallisierte 452.
Populin, Darst. von synthetischem 1831.
Portlandcement, Analyse 581; Darst. des durch Brennen von wassergekörnter Hochofenschlacke mit oxydierender Flamme 577; Einwirkung von Essigsäure auf diesen und auf Hochofenschlacke 583; Mineralbildung in schnellbindendem 580; Nachweis des freien Kalkes im 583; Nachweis fremder Zumischungen 582; Prüfung, chemische und mechanische 582.
Portlandcementklinker, Experimente daran und über die Bildungstemperatur von einigen Konstituenten 579.
Portlandcementnormen, kanadische 583.
Porzellan, Darstellung 577.
Potentialdifferenz der Metalle in ionisierten Gasen 230; zwischen verdünnten Lösungen; zur Nernst und Planckschen Theorie 230.
Pottasche, Analyse 630.
Präcipitine 2074.
Praseodym 601, 612; Atomvolumen des 606; Darst. von reinem Material 613; Hydrüre und Nitride des 613; Versuche zur Darstellung von Alaunen desselben und neue Doppelsulfate 613.
Praseodymacetylaceton 607.
Praseodymcäsiumsulfat 613.
Praseodymchlorid 347.
Praseodymcitrat 613.
Praseodymhydroxyd 613.
Praseodymnitrid 614.
Praseodymoxyd 600.
Praseodymschwefelsäure 606.
Praseodymwasserstoff 614.
Preußischblau, Bestimmung 561.
Primärzelle, Versuche mit einer neuen 237.
Primulacampher 1586.
Probenahme 357; in metallurgischen Betrieben 358.
Prolin, Derivate des 1886.
Propantrisulfonsäure 897.
Propenverbindungen, aromatische 1293, 1468.
Propenylalkoylketone 1105.
Propyltartrat, Drehungsvermögen und Lösungsvolumen desselben in wässeriger Lösung 144.
Protagon, Cholin und Neurin 2164.
Protamine 2085.
Proteasen der Pflanzen 2140.
Proteïde, Fällung durch Alkohol und andere Reagenzien 2076; Farbenreaktionen von solchen, welche auf Tryptophan zurückzuführen sind 2077; Schutzwert derselben und ihrer Spaltungsprodukte auf Trypsin 2138.
Proteïne, Anwendung von Molischs Reaktion auf vegetabilische 2090; Grenzen der Fällung mit Ammoniumsulfat bei einigen vegetabilischen 2089; spezifische Drehung vegetabilischer 2089; Tryptophanreaktion von 2077.
Proteïnkörper, Bestimmung der Stickstoffbindung in 2078.
Proteïnstoffe, Brenztraubensäure unter ihren Spaltungsprodukten 2085; Hydrolyse von 2088; α-Thiomilchsäure als unmittelbares Spaltungsprodukt der 2085.
Proteolytische Enzyme 2134.
Protokatechusäure, Derivate 1587.
Protokatechusäureanilid 1587.
Protokyrine 2085.
Pseudobasen, Darstellung solcher Verbindungen, die sich von diesen durch

Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Kohlenwasserstoffreste herleiten 2001.
Pseudojonon, Darstellung durch Kondensation von Citral mit Aceton unter Ausschluß von Wasser 1114.
Pseudojononhydrat, Darstellung von Homologen des 1114.
Pseudomucin, Spaltung durch starke siedende Säuren 2104; und Kaseïn, Spaltung derselben mit Calciumpermanganat 2104.
Pseudophenole, Kondensationsprodukte mit Dimethylanilin und analogen tertiären Basen 1372.
Pseudoracemische Mischkristalle 147.
Pseudosäuren, Theorie derselben 294.
Pulegonhydroxylamin, Umwandlungsprodukte des 1743.
Pulver, elektrische Leitfähigkeit von gepreßtem 207; rauchlose, Verbrennungsprodukte und Verbrennungswärme 819.
Purinbasen, Bindung im Nucleïnsäuremolekül 2093; der Heringslake 1226.
Puringruppe 1218.
Purpuratreaktion bei den Dinitrophenolen 1438, 1439.
Purpurinsulfosäure, Darstellung einer neuen 1706.
Purpursäure und Murexid, Konstitution beider 1224, 1225.
Purpursäuren, Konstitution aromatischer 1438, 1439.
Pyknometer 396.
Pyknometerpipette 397.
Pyrankern, Eigenschaften des Sauerstoffs im 1972.
Pyrazolgruppe 1907.
Pyrazolidonderivate, Konstitution 1920.
Pyrazolone, die sich von α-monosubstituierten Acetessigestern ableiten 1915.
Pyridin, Benzoylierung in dessen Gegenwart und seine Anwendung zur Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Amidoderivate 810; chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten desselben und von Metallsalzen in und zu demselben 1974; Verbindungen mit Nitraten zweiwertiger Metalle 1974.
Pyridinbasen, Trennung von Ammoniak und von aliphatischen Aminen 1974.
Pyridin- und Chinolinbasen, Verbindung mit gemischten magnesiumorganischen Verbindungen 1974.
Pyridincarbonsäuren, αα'-, substituierte 1999.
Pyridinchlormolybdänat 726.
Pyridine, Oxydation von benzylierten und phenylierten 1987.
Pyridinfarbstoffe 1976.
Pyridingruppe 1974.
Pyridiniumcadmiumrhodanid 352.
Pyridiniumkobaltbromid 351.
Pyridiniumzinkbromid 352.
Pyridiniumzinkrhodanide 352.
Pyridinkomplexe von Silber, Nickel, Cadmium und Zink 349.
Pyridinmethode, Verwendung der bei Acylierungen 1457.
Pyridinreihe, pharmakologische Studien über synthetisch hergestellte Basen aus der 1992.
Pyridinsulfosäure, Kalium- und Natriumsalz der β- 1977.
Pyrimidin, Synthese von Aminomethyloxypyrimidin und von Oxydiaminopyrimidin 2019.
Pyrimidinderivate, 5-Methylcytosin 20[illegible].
Pyrogallol 1475; Darstellung von Glycolsäuren desselben und seiner Alkyläther 1478.
Pyrogalloläther, isomere 1476, 1477.
Pyrogallolentwickler, Eigenschaften desselben und Ursache der Schleierbildung durch diesen 174.
Pyrogene Reaktionen und Dissoziationsvorgänge 291, 802.
Pyromycursäure, Synthese der 1870.
Pyron 1951.
Pyrongruppe 1949.
Pyronreihe 1953.
Pyronverbindungen, Konstitution der 1119.
Pyroradioaktivität, Feststellung der 19[illegible].
Pyrrol, Entwickelung der Chemie desselben im letzten Vierteljahrhundert 1879; Oxydation des zu Maleïnimid; Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 1881; Reaktion auf 1879.
Pyrrolcarbonsäure, Bromderivate der 1883.
Pyrrolgruppe 1879.
Pyrrolidincarbonsäure, Derivate der 1885.
Pyrrolreihe, pyrogene Umlagerungen in 1880.

Qualitative Analyse 359; Kompendium der 355.
Quarz, amorpher, Elastizitätskonstanten und Bruchfestigkeit 567.
Quarzgefäße, Verwendung für Vorlesungsversuche 403.
Quebrachoalkaloide 1863.
Quebrachoextrakt, Technologie des 182[illegible].
Quebracho fluidum, Identitätsreaktion für 1863.
Quecksilber 772; Atomgewicht 20; Bestimmung desselben durch unterphosphorige Säure 774; Dampfdruck bei gewöhnlichen Temperaturen 773;

Destillierapparat 772; Ionenkonzentration desselben in der Kalomelelektrode und die Löslichkeit des Kalomels 775; kritische Temperatur desselben 33; Nachweis und Bestimmung geringer Mengen 773; Schichtdicke, minimale, des katalytisch wirkenden 79; zweiwertiges, Doppelverbindungen mit Rubidium 777; und Baryum, Löslichkeit ihrer Chloride 284.
Quecksilberamperemeter, thermisches 396.
Quecksilberchlorid, Bildung von Mischkristallen mit Quecksilberjodid 94; Hydrolyse des 776; Löslichkeit desselben in Gemengen von Wasser und Aceton 272; Reaktionen in nichtwässerigen Lösungen 344; Reaktionen mit Pyridin 345.
Quecksilberchlorür, Reduktion durch Silber 233.
Quecksilberdichlorid, maßanalytische Bestimmung in Ätzsublimatpastillen 774.
Quecksilberelektrode 234.
Quecksilberelektroden, Polarisation derselben 241.
Quecksilbererze, Verhüttung im Idrianer Schüttofen 772.
Quecksilberhaloide 776.
Quecksilberjodid, Bildung von Mischkristallen mit Quecksilberchlorid 94.
Quecksilberluftpumpe, Anschluß von Rezipienten aus Quarzglas 385.
Quecksilberluftpumpen 385.
Quecksilbernitrit, Theorie seiner Bildung und seine Überführung in verschiedene Quecksilbernitrate 778.
Quecksilbernormalwiderstände, Konstruktion derselben mit einer Bestimmung des Temperaturkoëffizienten des Widerstandes von Quecksilber 208.
Quecksilbersalze, basische 775.
Quecksilbersulfid, schwarzes und rotes, Leitfähigkeit gesättigter wässeriger Lösungen desselben 777.
Quecksilber- und Bleiverbindungen, Darstellung organischer 2074.
Quercetin, Synthese 1967.
Quercit, linksdrehende Modifikation des 1429.
Quercitrin 1831.

Racemie 143; Studien 147.
Racemische Doppelsalze, partielle 147; Körper, Studien 146; Verbindungen, neue Trennungsmethode 1391.
Racemverbindungen, Spaltbarkeit derselben durch zirkular-polarisiertes Licht, ein Beitrag zur primären Entstehung optisch aktiver Substanz 146.
Radiation 196.
Radioaktive Cinnabaryte 197; Elemente 180; Emanation der Wasser- und Ölquellen 201; elektrische Ladung 192; Emanation in der Atmosphäre 202; Erscheinungen, Theorie derselben 181; Gasgemische aus Thermalquellen, chemische Zusammensetzung 199; Körper, aufeinander folgende Verwandlungen 183; Körper, durch Strahlung derselben hervorgerufene sekundäre Strahlung 191; Körper, Ionisation von Luft durch dieselben 203; Phänomene bei Reaktionen, die von einer Gewichtsveränderung begleitet sind 180.
Radioaktive Substanz, Emanation derselben in der Bodenluft und der Atmosphäre 202; im Fango 199; in gewöhnlichen Stoffen 199.
Radioaktive Substanzen 179, 194; Einfluß von Temperaturänderungen 183.
Radioaktive Vorgänge, Thermodynamik derselben 181.
Radioaktives Atom 182.
Radioaktives Gas aus Grund- und Oberflächenwasser 201; Gewinnung aus Rohpetroleum 201; in den Wiesbadener und Gasteiner Quellen 200.
Radioaktivität, Abklingungsgesetz der induzierten nach dem Erhitzen der aktivierten Körper 193; atmosphärische 203; bei Pflanzen und Vögeln 2142; Beziehung zur Anwesenheit von Helium 200; Definition derselben 181; der Gase aus Thermalwässern 199, 200; der Puzzolanerde 197; des Franzensbader Moores 200; Dosierung temporärer für therapeutische Zwecke 197; durch einen Blitz hervorgerufene induzierte 194; Entstehung der temporären 196; Feststellung induzierter auf Körpern durch die Emanation glühender Metalldrähte 197; induzierte 191; natürlicher Wässer 199; Versuch eines Modells und ein Seitenstück zu derselben 182; Versuche über die zeitliche Abnahme derselben und die Lebensdauer des Radiums im Zustande sehr feiner Verteilung 183; von Erdarten und Quellsedimenten 198; von Mineralien und Mineralwässern 198; Untersuchungen 180; und die kinetische Theorie 181; und Ionisation von Gasen, kontinuierliche Registrierung derselben durch Methoden, die auf Spannungsverlust beruhen 203; und Materie 180.
Radioblei 195.
Radiomercur 198.
Radiotellur 195.
Radium 180; Abklingen der von demselben auf feste Substanzen induzierten Radioaktivität 192; Anwendung des

zur Bestimmung der Potentialdifferenz der Metalle 230; Atomgewicht und Spektralregelmäßigkeiten desselben 185; Bildung von Helium aus demselben 184, 185; chemische Wirkungen desselben 189; elektrochemisches Verhalten 187; elektrolytische Anreicherung desselben in Baryum-Radiumpräparaten 187; Entstehen desselben 182; in Schlaggenwald 197; in Uranverbindungen 197; Kathodenstrahlen 186; langsame Umwandlung 183; Lichterscheinungen durch dasselbe hervorgerufen 193; γ-Strahlen desselben 186; Trennung desselben vom Baryum 187; und die Kometenschweife 181; Wärmeabgabe 186; Wirkung auf Mineralien 189.

Radium-Baryumgemische, Wirkung auf Oxyde seltener Erden und die Darstellung von kontinuierlich leuchtenden Mischungen der letzteren mit gepulverten Mineralien 190.

Radiumbromid 183, 184; oxydierende Wirkung der Strahlen desselben, gezeigt an der Zersetzung des Jodoforms 190; Leitvermögen seiner Lösungen 214; Untersuchung des von ihm okkludierten oder entwickelten Gases 185; Wirkung desselben auf den elektrischen Widerstand des Wismuts 189.

Radiumchlorid 180.

Radiumemanation 181, 183, 192, 193; Absorption derselben durch Flüssigkeiten 201; Aufnahme derselben durch den menschlichen Körper 195; Einwirkung auf Diamanten 189; Erzeugung induzierter Radioaktivität durch dieselbe 192; in Thermalquellen 200; physiologische Wirkungen desselben 191; Spektrum desselben 192.

Radiumlinien, magnetische Zerlegung 185.

Radiumspektrum 185.

Radiumstrahlen, Einfluß auf die atmosphärische Oxydation in Gegenwart von Eisen 190; Einfluß auf die Giftigkeit des Schlangengiftes 191; Einfluß auf labile Stereoisomere 1562; Luminoskop zum Vergleich von Substanzen unter dem Einfluß derselben 195; photographische Wirkung derselben 189; und Benzolderivate 1261; Einwirkung auf Kautschuk, Kolloide, Hämoglobin, Fermente und rote Blutkörperchen 191; Wirkung auf Mercurisalze 189; Wirkung derselben auf Alkalihaloide und analoge Hitzewirkungen 189.

Radiumverbindungen, Farbe derselben 185.

Ra-Emanation 198.

Rauchgase. Entschwefelung derselben vermittelst mit Brennstoff in Stücken geformten Kalkes 551; Bestimmung unverbrannter Bestandteile in vermittelst eines modifizierten Orsatapparates 551.

Reagenzien, Anforderungen an die chemische Reinheit derselben im Verkehr 356; Anforderungen an den Handel mit garantiert reinen vom Standpunkte der forensischen Chemie 357.

Reaktion, L- 1796.

Reaktionen, die in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen, theoretische Betrachtungen darüber 275; Möglichkeit und Voraussicht der chemischen und Bemerkungen über thermochemische Regeln 114; verkoppelte 308.

Reaktionsbestimmung in tierischen Flüssigkeiten 2158.

Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, Theorie derselben 306, 307; und freie Energie 306.

Reaktionsgeschwindigkeiten 306; in wässeriger Lösung nahe beim Punkte der maximalen Dichte 320.

Reduktion, direkte, aromatischer Halogenderivate durch fein verteiltes Nickel und Wasserstoff 314; elektrolytische, des Nitrobenzols 249.

Reduktions- und Oxydationsreaktionen, reversible, in Lösungen 301.

Reduktionsvorgänge, durch Mikroben hervorgerufene 2140.

Reduzierflasche mit automatischem Schluß 397.

Refraktometrisch-analytische Bestimmungsmethoden 397.

Registrierpyrometer, neue Form 116.

Reibung, innere, von Flüssigkeiten, Bestimmung der relativen 41; von Lösungen 74; von Sauerstoff, Wasserstoff, chemischem und atmosphärischem Stickstoff und ihre Änderung mit der Temperatur 27.

Reinigungsmasse, Carbonylferrocyaneisen als Bestandteil derselben 561.

Reis, Nachweis von Specksteinpulver im 2153.

Reiz, chemischer und elektrischer, Wesen desselben 2157.

Rektifikationsrohr 393.

Resaceteïn, drei stellungsisomere Hydroxylhomologe des 1970; Synthese des Nencki-Sieberschen 1969.

Reserven, Herstellung weißer und farbiger 1813.

Resoflavin und Galloflavin 1801.

Resorcinmonomethyläther, Einwirkung von salpetriger Säure 1464.

Resorcylsäure, Derivate 1587.
Resorption und Kataphorese 52, 2157.
Reten 1669.
Rhabarber 1708.
Rhamnoside 1832.
Rheumarten, Untersuchung der Rhizome und Wurzeln von in Bern kultiviertem 1708.
Rhodanate und Baryumoxyd, Darstellung unter Benutzung von Kapseln 558.
Rhodanquecksilber 778.
Rhodansilber 783.
Rhodanwasserstoffsäure, Diffusion der im Pflanzen- und Tierreiche 1214; Erkennung der im Speichel 566; im Harn 1214; Nachweis im Speichel 1235.
Rhodeose und Fucose, Antipodenisomerie 1128.
Rhodinol, charakteristischer Alkohol des Rosenöles und seine Totalsynthese 662.
Rhodium, Absorption von Wasserstoff durch 793.
Rhodiummohr 793.
Ricin 288; Reinigung desselben und des Diphterieantitoxins 2142.
Ricin-Antiricin 289.
Ricinin 1863; Konstitution und Vorkommen in jungen Ricinuspflanzen 1864.
Ricinusöl, Darstellung eines wohlschmeckenden pulverförmigen Präparates aus 1072; Einfluß der Belichtung auf 1013.
Ricinussamen, Einfluß eines löslichen Fermentes auf die lipolytische Eigenschaft des Cytoplasmas des 1022; hydrolysierende Eigenschaften des 1021; lipolytische Wirkung seines Cytoplasmas 1021; Verseifungsvermögen 1021.
Robinin 1831.
Röntgenstrahlen, Prüfmittel zur Bestimmung der Intensität 152; Wirkung auf Mineralien 189.
Rohbaumwolle, Verfahren zum Feuersichermachen derselben und baumwollener Gespinste oder Gewebe 1814.
Rohcocaïn 1847.
Rohcyan, Blaubestimmung 561.
Roheisen, Schwefelbestimmung durch Titration mit Jod und Thiosulfatlösung 689; Siliciumbestimmung 691.
Rohkautschuk 1782.
Rohkupfer, Gewinnung von aus schwefelhaltigen Kupfererzen und Steinen, welche wenig oder gar keine Kieselsäure enthalten 759.
Rohpetroleum 824.
Rohrleitungen, elektrolytische Zerstörung derselben durch vagabundierende Ströme 260.
Rohrzucker, Bestimmung in der Milch 1046; Hydrolyse durch Camphersulfosäure 1141; Inversion durch Platinmetalle 321; Inversion in sauren Fruchtsirupen 1141; Löslichkeit desselben in Gemengen von Wasser und Aceton 272.
Rohzucker, Zusammensetzung zweier vom indischen Markte 1139.
Rosa gallica, Farbstoffe von 1803.
Rosanilin, ammoniakalische Additionsverbindungen von 1503; farbloses Chlorhydrat des 1503; Stammcarbinol des und seiner Isomeren 1491; Triboluminescierender Stammkohlenwasserstoff 1301; und Pararosanilin, rasche Unterscheidung 1503.
Rosanilinchlorhydrat, Einwirkung niederer Temperaturen 137.
Rosaniline, mehrsäurige Salze der 1502; Nomenklatur 1499; und Leukaniline, thermochemischer Vergleich 1501.
Rosanilinsalze, Chlorwasserstoffverbindungen der und ihre Dissoziation, Thermochemie und Konstitution 1502; Konstitution der und ihr Bildungsmechanismus 1501.
Rosenöl, Analyse 1770; Jodabsorption als Mittel zur Prüfung des 1770; Verbindungen im 1769.
Rostbildung, Einfluß gewisser Körper auf dieselbe 310.
Rotierende Elektrode, Verwendung bei elektrolytischen Trennungen 366.
Rubidium 626; Atomgewicht des 630; Beziehungen zum Kalium und zum Cäsium nach kristallographischen Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle 629; Doppelverbindungen mit Quecksilber 777; ultrarotes Emissionsspektrum 130.
Rubidiumammonium 631.
Rubidiumchlormolybdänat 726.
Rubidiumdoppelsalze, Kristallographie der 629.
Rubidiumeisenchlorid, Kristallform 629.
Rubidiumjodid 630.
Rubidiumparawolframat 729.
Rubidiumpentawolframat 729.
Rubidiumuranylnitrat 629.
Rubidiumwolframbronze 729.
Rubine, künstliche Darstellung der durch Schmelzung 665.
Rübeninvertase 2116.
Rübensäfte, elektrolytische Behandlung 1142.
Rübensaft, Einwirkung des Kalkes auf gewisse Stickstoffverbindungen des

1147; im Jahre 1903, Nichtzuckerstoffe des 1143.
Rübenwurzel, geröstete, Anwendung zur Verfälschung der Zichorie 2153.
Rübenzucker, Darstellung von kolonialzuckerähnlichen Produkten aus 1142.
Rübenzuckersaft, Gewinnung von reinerem 1141.
Rückflußkühler mit Außen- und Innenkühlung 393.
Rührapparat 399.
Rufigallussäurealkyläther, Darstellung von Acidylderivaten der 1707.
Ruß, Darstellung von 539.
Ruthenate 793.
Ruthenburg-Prozeß 674.
Ruthenium, Chloride und Bromide des 793.
Rutin der Gartenraute 1832.

Sabinol, Verhalten im Tierkörper 945.
Saccharimeter mit Keilkompensation, Einfluß der Beleuchtung auf die Angaben des 1143; von Ventzke, Eichung der 1144.
Saccharin, lösliche Verbindung 1544; Nachweis in Getränken 1544; Nachweis im Wein 877.
Saccharine, alkylierte, Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen 1544.
Saccharose, Analyse eines Gemisches mit Glucose und Lävulose 1146; Verbindungen mit einigen Metallsalzen 1140.
Saccharosebestimmung, Anwendung nach Clerget im Fabriklaboratorium 1146.
Säure, scheinbare Schwächung einer schwachen in Gegenwart eines Neutralsalzes dieser Säure 293.
Säure, schweflige, als Konservierungsmittel 1095; gebundene 1094; organisch gebundene in Nahrungsmitteln 1095; Vorkommen in Dörrobst und anderen Lebensmitteln 1094.
Säureamide 1194; Alkylierung 1518; therapeutisch wirksame 1195.
Säureazide, Verhalten zu Stickstoff 1540.
Säureazofarbstoffe, Darstellung von gelben bis orangegelben 2050.
Säurechloride, Einwirkung von cyansaurem Silber auf 1350.
Säureester, ungesättigte, Einwirkung von Hydroxylamin 920.
Säurefester Überzug auf Steinen, Verfahren zur Darstellung 450.
Säuregemischveraschung, Bestimmungsmethoden 358.
Säurehydrazide, Metallverbindungen der Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte derselben und ihr Verhalten gegen Säurechloride und Jod 1945.
Säuren, Allgemeines 898; Aminoderivate von 1176; Anhydride gesättigter zweibasischer im Zusammenhange mit der Spannungstheorie von Baeyer 975; flüchtige, im Wein, Bestimmung 876; gesättigte, mit 2 Atomen Sauerstoff 908; gesättigte, mit 4 Atomen Sauerstoff 974; letale Konzentration gegen „Paramoecium aurelia“ 55; mit Äthylenbindung, Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf 918. mit 2 Atomen Sauerstoff 1515; mit 3 Atomen Sauerstoff 933, 1565; mit 4 Atomen Sauerstoff 1586; mit mehr als 4 Atomen Sauerstoff 1605; mit 5 Atomen Sauerstoff 1001; mit 6 und mehr Atomen Sauerstoff 1004.
Säuren, organische, Ähnlichkeit ihrer Eisensalze mit den Salzen der Nitroverbindungen 899; Bildung derselben der Peroxyde und Persäuren 898; Esterifizierung der 901; Gewinnung aus Rohnaphta und deren Fraktionen 908; Wirkung auf die Metalle der Yttrium- und Ceriumgruppe 900.
Säuren, tertiäre, Abspaltung von Kohlenoxyd mittels konzentrierter Schwefelsäure 1492.
Säuren, ungesättigte, Hydrierung ihrer Ester 919; Leitfähigkeitsmessungen an 918; mit 2 Atomen Sauerstoff 918; mit 4 Atomen Sauerstoff 986; Umlagerungen 986, 991.
Säuren, zuckerspaltende Wirkung, verglichen mit der von Enzymen 337.
Säuren, zweibasische, Hydrierung ihrer Ester 976; Kondensation mit Aldehyden und Lactonen 996.
Säurenitrile 1231.
Safloröl 1072.
Safrol, Derivate desselben und seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron 1469.
Salicin, Enzymversuche 338.
Salicylaldehyd, Chlorierung des 1623; Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung auf 1567; Kondensationen mit Acetondicarbonsäure 1627; Kondensationen mit Cyanessigester, Benzoylessigester und Acetylaceton 1628; thermische Studien an 36.
Salicylsäure, Einwirkung auf Terpentinöl 1568; Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung auf 1567; Eisenverbindungen der 1567; Mechanismus ihrer Synthese 1567; Nachweis und kolorimetrische Be-

timmung der 1567; Vorkommen in 'flanzen und Früchten 1566.
icylsäureseife 1074.
icylsäuresynthese, Kolbesche Übertragung auf stickstoffhaltige Benzolerivate 1558.
inenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie .nd Verwandtes 341.
min, Monoaminosäuren des 2091; und Clupeïn, Spaltungsprodukte 2092.
olderivate, neue 1568.
peter, Analyse 629.
petersäure, Dampfdichte und Zuammensetzung des Dampfes derselen vom spezifischen Gewicht 1,48 in Gemischen mit konzentrierter Schwefelsäure 461; Darstellung von 490; Einwirkung von Metallen 491; elekrolytische Bestimmung mit einer otierenden Anode 496; Hydrate der 90; rauchende 491; Reinigung der urch Destillation 490; und Schwefelsäure, Eigenschaften der Gemische, pezifische Gewichte und Leitfähigeit 461.
peterstickstoff, volumetrische Bestimnung durch Eisenoxydulsulfat 495.
petrige Säure 485, 486; Bildung derelben und Nitrifikation als chemischer Prozeß im Kulturboden 2146.
zablagerungen, Bildungsverhältnisse er ozeanischen Mineralkombinatioen (Paragenesen) von 25 bis 83°; Kaliumpentacalciumsulfat und eine em Kaliborit verwandte Doppelverindung 281; Bildungsverhältnisse der zeanischen, Maximaltension und Zuammensetzung der konstanten Lösungen bei 83° 280; Bildungsverhältisse der ozeanischen, die Identität on Mamanit und Polyhalit 281; Bilungsverhältnisse der ozeanischen, Bildungstemperaturen unterhalb 25° 82.
zbildungen in Lösungen, besonders ei tautomerisierbaren Körpern Pseudosäuren, Pseudobasen) 297.
zdampf, Ionisation, thermische 206.
ze, antifermentative Eigenschaften erselben und ihre Beziehungen zur ersetzungstension 2111; Darstellung erselben auf dem Wege der doppelen Umsetzung 277; Dichten geschmolzener und das chemische Gleichewicht ihrer Mischungen 298; Difusion in Lösung 73; Konstitution elöster 66; Löslichkeit schwerlöscher in Wasser bei 18° 344; organische, Elektrolyse geschmolzener 900; Reaktionen in Aceton, in Pyridin 345; Reaktionen in nichtwässerigen Lösunen 344.
Salzgemische, Untersuchung wasserlöslicher 639.
Salzlager, Bildung natürlicher 278.
Salzpaare, Theorie der reciproken 277.
Salzsäure, Einwirkung auf Platin und Gold 163; Lösung derselben als Urmaß für die Titrimetrie 374; Zersetzung der 439.
Samarium 612, 614; Atomgewicht des 606.
Samariumacetylaceton 607.
Samariumchlorid 347.
Samariummetall 601.
Samariumoxyd 614; Darstellung des 615; Yttererden 601.
Samariumschwefelsäure 606.
Samen, Ursprung der Kohlensäure im keimenden 1022.
Sammler, elektrischer 240; Verfahren zur Darstellung negativer Polelektroden für dieselben unter Verwendung von aufquellbarer wirksamer Masse 239; Verfahren zur Darstellung von durchlochten mit isolierendem, feinlöcherigem Überzug versehenen Elektroden 239.
Sammlerelektrode mit der aktiven Masse beigemischtem Graphit 239.
Sammlerelektroden, Verfahren zur Darstellung von solchen mit die wirksame Masse durchziehenden Kanälen 239.
Sammlerplatte, Darstellung 240.
Sammlerplatten, Verfahren zur Darstellung 239.
Sammlerzelle, Vorrichtung zur Bestimmung ihres Ladezustandes 239.
Sand, Bestimmung von in Handelsfuttermitteln 586.
Sandelholzöl, Prüfung des 1771.
Sanseviera Thyrsiflora 1833.
Santalol, Prüfung des 1771.
Santalolformaldehydverbindung, Darstellung 1093.
Santoninstoffe, physiologisches Verhalten derselben und Einführung von Stickstoff in die Santoninmolekel 1589.
Santonsäure 1589.
Saponarin, ein Glucosid, das durch Jod blau gefärbt wird 1834.
Saponinsubstanzen 1833; der Dioscorea Tokoro Makino 1834.
Sauerstoff 406; Absorptionsbanden im Sonnenspektrum 137; Aktivierung 412, 1451; Aktivierung desselben und die Hypothese der Elektronen 414; asymmetrischer 805; basische Eigenschaften des 886; basische Eigenschaften, Additionsverbindungen der Halogenwasserstoffsäuren mit organischen Substanzen und die höheren Valenzen des Sauerstoffs 805; calori-

metrische Messungen an flüssigem 410; Chemie des 1282; Dichte 25; fraktionierte Kondensation von Luft mit Hinsicht auf seine kommerzielle Produktion 408; Kompressibilität 24; Löslichkeit 268; Löslichkeit des atmosphärischen in Meerwasser und in Wasser verschiedenen Salzgehalts 410; Löslichkeit von flüssigem in Stickstoff 409; Molekulargewichtsbestimmung 25; Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen 408; Schmelzpunkte desselben 29; siedender 410; Spektrum desselben im Ultraviolett 133; Verbindungsvolumina mit Kohlenoxyd 26; Verdampfungswärme desselben 30; Verzögerung u. Verbrennung durch 411; vierwertiger 1249, 1252.
Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen 413.
Sauerstoffäther des Harnstoffs 1406.
Sauerstoffentwickelung, anodische 242.
Sauerstoffspektrum 137.
Sauerstoffverbindungen, organische, Additionsverbindungen mit wasserfreiem Magnesiumbromid 1250.
Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, Analogie zwischen den organischen 1251, 2069.
Saugapparate 402.
Saugpumpen, Rückschlagsventil für 386.
Saure Sulfate, Zersetzung durch mechanische Deformation 81.
Scammonose 1128.
Schießbaumwolle 1166; Verfahren zum schnellen Entsäuern und Stabilisieren derselben und die Kollodiumwolle 1168.
Schießpulver, Geschichte desselben 494.
Schimmelpilze, Atmungsenzyme der 2119.
Schlacken, Entstehung in hüttenmännischen Prozessen, Konstitution derselben und ihre industrielle Verwertung 579.
Schlackencement 577.
Schlammwände, Beugungsgitter und Perlmutterfarben, Bildung durch Belichtung von Leimchromat, Kieselsäure, Eiweiß 105.
Schleifmittel, borhaltiges 659.
Schlempen, Darstellung leicht verdaulicher 2091.
Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze 285; kongruente und inkongruente bei Doppelsalzen 285.
Schmelzgemische der Nitrophenole mit Naphtalin 85.
Schmelzpunkt, Bestimmung 82; Einfluß des Druckes auf den beim Zinn und beim Wismut 82.
Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO 84.
Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid 83.
Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender Substanzen 808; bei hohen Temperaturen 119.
Schmelztiegel 403.
Schmierfette, Bestimmung des Wasser- und Säuregehaltes von 1062.
Schmieröle, Analyse 1061.
Schnellfiltrierapparat 401.
Schnellfiltriertrichter 401.
Schönit und Bittersalz, Untersuchung an Gemischen beider 639.
Schüttelapparat 399.
Schutzmittel, wasserabstoßende und isolierende 1314.
Schutzwirkung von Salz auf Lösungen von Eiweißkörpern 111.
Schwefel 449; Autoxydation 450; Bestimmung in Ölen, bituminösen Körpern, Kohlen und ähnlichen Substanzen 450; Bestimmung in organischen Körpern 817; Bestimmung mittels Natriumsuperoxyd 451; Bestimmung nach Eschka 451; des Handels, Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen und Verfälschungen 450; Einheitsmethode zur Bestimmung in Pyriten 451; elektrolytisches Potential desselben 27[illegible]; flüssige Hydride desselben als leitende Lösungsmittel 215, 216; Kristallisationsgeschwindigkeit des plastischen 449; Lösungskolben zu seiner Bestimmung 450; sublimierter 449; ultraviolettes Funken- und Bandenspektrum 130; Umsetzung desselben in Eisen 450; Verbrennung in der calorimetrischen Bombe 449; Verluste beim Verkohlen und Veraschen pflanzlicher Substanzen 817; Vorlesungsexperiment zur Demonstration seiner Abscheidung bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff 406.
Schwefelantimon, allotrope Zustände desselben, Bildungswärmen 527; kryoskopische Studien an Lösungen in 5[illegible]
Schwefelbäder, Gewinnung eines für die Darstellung derselben geeigneten Präparates 450.
Schwefelblumen 449.
Schwefelcalciumschirm 154.
Schwefeldioxyd, Dichte des 456; Verdampfungswärme desselben 30.
Schwefelerze, Rösten gemischter 76[illegible]
Schwefelfarbstoffe, Bedrucken von Geweben mit und Erzeugung von Weiß- und Buntreserven auf pflanzlichen Gespinsten 1812; Darstellung gelber, blauer, brauner 2011; Darstellung

von schwarzen, blauen, violettblauen bis violetten 2011; Darstellung von orangefarbigen, blauen und gelben substantiven 2012; Darstellung von blauen bis schwarzen 2014; Darstellung von Lacken aus 2012; Färben mit denselben in der Küpe 1812.
hwefelkohlenstoff, Darstellung von im elektrischen Schmelzofen 555; Einwirkung von Hypochloriten auf 555.
hwefelmetalle, Chlorierung auf nassem Wege 342; spezifische Wärme einiger in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen 120; Verfahren zur mechanischen Trennung derselben von der Gangart unter Benutzung eines freie Säure enthaltenden Bades 342.
hwefelsäure, Bestimmung 464; Bestimmung, besonders in Gegenwart von Eisen 463; Dampfdruck ihrer Lösungen und ihr Molekularzustand in konzentrierten Lösungen 460; Darstellung aus arsenhaltigen Pyriten 459; Elektrolyse von konzentrierter 462; Konzentrierung 460; Überführungszahl 212; Wirkung auf Bleichlorid 300; und Salpetersäure, Eigenschaften der Gemische, spezifische Gewichte und Leitfähigkeit 461.
hwefelsäureanhydrid, Verfahren zur Darstellung unter Verwendung von Eisenoxyd oder Kiesabbrand als Kontaktsubstanz 459.
chwefelsäurefabrikation, Meyersches Tangentialsystem 458.
chwefelsäurekontaktverfahren 312; Einfluß verdünnender Gase und des Druckes 459; Verfahren zur Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse 460.
chwefelselen, Lichtempfindlichkeit 465.
chwefelsilber, Löslichkeit desselben 270.
chwefelspektrum 134.
chwefelstickstoff, Einwirkung auf organische Substanzen 1612; Konstitution des 497.
chwefelstickstoffsäuren 458.
chwefeltetrachlorid und seine Verbindungen 453.
chwefeltrioxyd, katalytische Darstellung 459.
chwefelverbindungen 895.
chwefelzink, reines, Gewinnung aus schwefelsauren Lösungen 743.
chwefelwasserstoff, Darstellung 451; Zustand in Mineralquellen 451.
chweflige Säure, Bleichen mit derselben 457; Einfluß von Jodwasserstoffsäure auf ihre Oxydation 456; Gleichgewicht 293; titrimetrische Bestimmung 457; Verminderung des Gehaltes bei Weißweinen 872.
Schwefligsaure Salze, elektrolytische Oxydation derselben und die elektrochemische Bildung von Dithionat 456.
Schweinefett, Analyse 1027; Bestimmung der Jodzahl 1028; Einfluß der Belichtung auf 1013; Nachweis von Kokosfett 1028.
Schweinfurter Grün, Zusammensetzung seiner Homologen 772.
Schwermetalle, elektrolytische Gewinnung der Hydroxyde von 754.
Scopoleïngruppe, Darstellung der Brommethylate und Bromäthylate von Alkaloiden der 1841.
Seen, Farbe der 418.
Seetang, Hydrolyse desselben sowie von Laminaria und Carragheen-Moos 1127.
Seide, Nachweis ihrer Beschwerung 1813; Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu chargierter 1814; Unterscheidung natürlicher und künstlicher 2107; und Wolle als Farbstoffbildner 1810.
Seife, Darst. einer unlöslichen, die eine leichte Abscheidung des Glycerins ermöglicht 1074; Wirkung auf Calcium- und Magnesiumlösungen 428.
Seifen, Alkalinität 1077; Bestimmung der freien Alkalihydrate und -carbonate in 1076; Bestimmung des freien Alkalis 1077; Bestimmung geringer Mengen Ätznatron und Soda in 1075; Darstellung 1073; Darstellung kieselsäurehaltiger 1073; Darstellung von nichtätzenden, aktiven Sauerstoff entwickelnden 1074; Spaltung der 1076.
Seifentitration stark eisenhaltiger Brunnenwässer, Unzulässigkeit derselben 429.
Sekrete, Untersuchungen 1794, 1795.
Selbsterhitzung, Geschwindigkeit der chemischen 308.
Selbstverdauung tierischer Organe, Endprodukte der 2083.
Selen 465; gewichtsanalytische Bestimmung, vergleichende Untersuchungen 465; ultraviolettes Funken- und Bandenspektrum 130; Verwendung der phosphorigen Säure zur Bestimmung 466.
Selenide und Sulfide, Gemische mit den entsprechenden Metallen 452.
Selenige Säure, Ausscheidung des Selens aus derselben 454; Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 465.
Selenodiazole 1949.
Selensäure 466.
Selensalze, Zersetzung durch Mikroorganismen 465.
Selenverbindungen, neue, Uranylselenid und Kaliumchromiselenid 465.
Selenwasserstoff, Einw. auf Nitrile 1519.

Selenzelle, Radioaktivität derselben 196.
Selleriewurzel, Nachw. von Asparagin und Tyrosin in 2153.
Seltene Erden 599; Acetylacetonate der 607; Anwendung des Wismuts als Hilfsmittel für Trennungen in der Reihe der 614; Atomgewicht der 606; Atomvolumina derselben und ihre Bedeutung für das periodische System 606; Chemie der 611, 612, 613; Darstellung ihrer Metalle 600; Reihenordnung der 605; saure Sulfate der 606; technische Verwertung der 608; Vorkommen im Mineralreiche 599.
Semicarbazone, Reaktion der 2067.
Senf, Zusammensetzung, Verfälschung, künstliche Färbung von gemahlenem 2155.
Senföl, Bestimmung des ätherischen 1236.
Senföle, Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen 1400; Kondensation mit Oximen 1412.
Sera, Darstellung für den Nachweis von Blut- und Eiweißarten 2081.
Serosamucin, Mucinsubstanz in Ascitesflüssigkeit und Synovia 2103.
Serumglobulin, Serumalbumin und Eieralbumin, Kohlenhydratgruppe derselben 2086.
Serumkomplemente und -komplementoide, Verbindungsverhältnisse derselben 289.
Serumtherapeutische Fragen, Anwendung der physikalischen Chemie auf dieselbe 287, 288.
Sesamöl, Furfurolreaktion bei 1073.
Sesquiterpen, neues 1767.
Sesquiterpenalkohol, Darstellung eines wohlriechenden 1745.
Sesquiterpene, Einwirkung von Formaldehyd auf 1754.
Sicherheits-Luft- und -Wasserbad 392.
Sicherheitspipetten für Maßanalysen 380.
Sideronatrit 697.
Sidotblende, Leuchten derselben unter dem Einflusse des Ozons 193; Leuchterscheinungen und spontanes Scintillieren derselben 193.
Siedeapparat 58; Modifikation des Beckmannschen für Heizung mit strömendem Dampf 57.
Siedepunkt des Naphtalins, Diphenyls und Benzophenons bei verschiedenem Druck, bestimmt mit dem Wasserstoffthermometer 45.
Siedepunkte homologer Verbindungen 43, 808.
Siedepunktserhöhung, Apparat zur Bestimmung 58.
Sikkativ, Analyse 1061.
Silber 779; Atomgewicht 20; Bestimmung des elektrochemischen Äquivalentes 259; Bestimmung des in photographischen Papieren 782; Bestimmung nach Volhard 781; Gewinnung aus Salzschmelzen 747; kolloidales, Koagulierung des kolloidalen 781; Legierungen mit Cadmium 89; metallisches, bequeme Darstellung 779; Pyridinkomplexe 349; saures Pyrophosphat des 784; Versuche über Legierungen mit Gold und Platin 798.
Silberlanthanicowolframat 352.
Silberbäder, cyanidhaltige, Stromausbeute bei bewegten Kathoden in 779; elektrolytische, Stromausbeute für Starkversilberung 779.
Silbercarbonat, Hydrosol des 783.
Silberchlorid und Silbercyanid, Trennung und Bestimmung beider 782.
Silberchromat 785.
Silbercyanat, Bromierung von 1235.
Silbercyanid 783; Löslichkeit derselben 270; und Silberchlorid, Trennung und Bestimmung beider 782.
Silberhydrosol von Bredig, Zusammensetzung 781.
Silberhaloidgelatineemulsionen 176.
Silbernitrat 284; Bestimmung der relativen Geschwindigkeit seiner Ionen in Mischungen von Alkoholen mit Wasser und über die Leitfähigkeit solcher Mischungen 217; Erstarrung und Umwandlungen des Gemisches mit Kaliumnitrat 85; Reaktion mit Jodalkyl 319; Reaktion mit Pyridin 345.
Silbernitrit, Einwirkung von Jod 487.
Silberphosphat, Hydrosol des 783.
Silberpraseodymicowolframat 352.
Silberprobeplatten von konstantem Feingehalt 779.
Silberpyrophosphat, saures 784.
Silberrhodanidpyridin 351.
Silbersalze, Gleichgewichte zwischen ihnen 270; kolloidale 782; komplexe 783.
Silberthiosulfat, Doppelsalze mit Natriumthiosulfat 784.
Silbertrinitrid 480.
Silicium 566; Bestimmung des in Eisensorten nach der verbesserten Brown- und Shimerschen Methode 691; Darstellung von in kristallinischer Form 566; Einwirkung des auf Wasser unterhalb 100° 567; Löslichkeit des in Silber und eine kristallisierte, in Flußsäure lösliche Modifikation von Silicium 567; Löslichkeit des in Zink und Blei 567; scheinbare Verflüchtigung des in Wasserstoff 566.
Siliciumchlorid, Darstellung 586.

Siliciumderivate, organische 1247.
Siliciumdioxyd, Reduktion des durch Wasserstoff 566.
Siliciumfluorid, Reindarstellung des 658.
Siliciummetalle 682.
Siliciumspektrum, Einfluß der Selbstinduktion auf die Anordnung der Linien und das Vorkommen derselben in den Sternspektren 134.
Siliciumverbindungen 2068.
Siliciumwasserstoff, Bildung von aus den Elementen 566.
Silikate 570; Industrie derselben, der künstlichen Bausteine und des Mörtels 576; Plastizität, Verglühen, Verschrumpfen, erdiger Geruch und Geschmack 80; reduzierte 571; Verhalten im Schmelzflusse 570; Verwitterungsprodukte der in Ton-, Vulkan- und Lateritböden 574.
Siloxikon, feuerbeständiges Material 585.
Sinacidbutyrometrie 1044.
Skimmianin, ein Alkaloid der Skimmia japonica Thunb. 1864.
Skraupsche Synthese von Chinolin 1993.
Soda, Darstellung 253.
Sophorin, Rhamnosid der Blütenknospen von Sophora japonica 1834.
Sorbierit, Zucker der Vogelbeeren, Synthese 869.
Sorbinsäure, Verwandlung der in eine Aminosäure 1188.
Sorbosebakterium, biochemische Studie über das 2130.
Sorelcement, Darstellung 577.
Soretsches Phänomen 48.
Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen 148, 1561.
Spannungstheorie von Baeyer 975.
Spargel, Bestandteile desselben und seine Veränderungen beim Aufbewahren in Wasser 2153.
Sparteïn, Konstitution und Halogenalkyladditionsprodukte 1865; und Lupinidin 1866.
Specksteinpulver, Nachweis im Reis 2152.
Speisefette, Nachweis verdorbener 1014; Untersuchung und Beurteilung 1054.
Speiseteig, Verfälschung von 2151.
Speisewürzen, Untersuchung der 2156.
Spektra von Gasgemischen, Intensitätsverhältnisse 131; von Wasserstoff, Helium, Luft, Stickstoff und Sauerstoff im Ultraviolett 132.
Spektralanalyse 126; Probleme der für die Chemie 126.
Spektralflammenbrenner für Vorlesungszwecke 390.
Spektren der Elemente, Gesetzmäßiges in ihnen 127; der Sonnenflecke und der Sterne, Beziehungen zwischen beiden 135.
Spektroskopie, photographische, der Mineralien und die charakteristischen Schwefellinien in derselben 134.
Spektroskopische Beobachtungen bei sehr hohen Temperaturen 133; Untersuchung vulkanischer Produkte nach der Methode von Bunsen 133.
Spektrum der Stickstoffflamme 132.
Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln 70; Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten mit der Mohr-Westphalschen Wage 38.
Spezifisches Gewicht, Änderung beim Drahtziehen 80, 344; Bestimmung des sehr verdünnter Lösungen 68.
Spezifische Wärme der Metallsulfide und das Joule-Neumann-Koppsche Gesetz 121; des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen 121; einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen 120; im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen 31; von Metallen und die Beziehung der spezifischen Wärme zum Atomgewicht 120.
Spirituosen, Analysen der in Indien genossenen 880; plasmolytische Bestimmung ihrer ätherischen Öle 880.
Spiritus, Abscheidung der leicht flüchtigen Prodd. aus demselben oder aus vergorener Maische 878; hochprozentiger, Laboratoriumsdestillierapparat zur Erzeugung desselben aus vergorener Maische 878.
Spiritusbrenner 390.
Spiritusfabrikation, Gewinnung von für dieselbe verwendbaren Maischen aus Pflanzen und pflanzlichen Abfallstoffen 878.
Spitzen, Erzeugung verschiedenfarbiger Effekte auf eintönig gefärbten 1813.
Spongin 2107.
Spongosterin, eine cholesterinartige Substanz aus Suberites domuncula und seine angebliche Beziehung zum Lipochrom dieses Tieres 1508.
Sprengmittel, Neuerungen 801.
Sprengstoff des Sprengeltypus 1774.
Sprengtechnik, Fortschritt der seit der Entwickelung der organischen Chemie 7, 1165.
Spritzflasche mit automatischen Luft- und Sicherheitsventilen 401.
Spritzflaschen 400.
Spritzröhren 401.
Stärke, Analyse 1150; Autoklav zur Bestimmung 1154; Bestimmung durch

Hydrolyse mittels Salzsäure 1155; Bildung und Verzuckerung der zurückgegangenen 1151; diastatische Verzuckerung löslicher 1152; Einwirkung einiger Fettsäuren 1150; gewichtsanalytische Bestimmung angewandt auf Mehl und Handelsstärke 1154; Herstellung löslicher mit Hilfe von Chlorgas 1153; Hydrolyse der durch Diastase 2125; letzte Abbauprodukte der bei der Hydrolyse mit Oxalsäure 1153; Rückbildung und Koagulierung der 1152; Zustand der im altbackenen Brot 2150.

Stärkegerinnung 2134.

Stärkekorn, Natur des rohen 1151.

Stärkelösung als Indikator 372.

Stärkemehl, Natur des rohen 2150; Verwendung der Elektrolyse zur Fabrikation von 1150.

Stärkesirupe 1135.

Stärkezucker, Bestimmung in der Milch 1046.

Stahl, Arten des 681; Cementation der gewöhnlichen und spezieller Sorten des 682; Chrombestimmung im 692; direkte Erzeugung von unter hohem Gebläsedruck 678; kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung im 691; Manganbestimmung im 708; Molybdänbestimmung im 693; Struktur des gehärteten und Reagenzien zur Unterscheidung verschiedener Phasen des 681; Umwandlungstemperaturen von 682.

Stahl und Eisen, Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung 690; Stickstoffbestimmung 690.

Stannate, Konstitution der 597.

Stanniolkalitartrate 596.

Stannimethan, Darstellung von Tetraalkylderivaten des 1248.

Stearin, Versuche zur Darstellung aus Fettsäuren mit Hilfe von Alkohol 1012.

Stearinsäure, Synthese der durch elektrische Entladungen 917.

Stearolacton, Darstellung aus Ölsäure, Isoölsäure, Elaïdinsäure, Sulfostearinsäure und Oxystearinsäure 926.

Steinkohle 540; Abdestillation der durch hocherhitztes Gas 547; Bestimmung der Koksausbeute 541.

Steinkohlenbriketts, Bestimmung der Koksausbeute, Darstellung und Ermittelung des Gehaltes an Bindemitteln 541.

Steinkohlenteerbasen 1980.

Steinsalz, Brikettierung 623.

Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen 808; Materialien der 807.

Stereochemische Notizen 147, 1004.

Stereoisomere, labile, Einfluß von Radiumstrahlen auf 1562.

Stibium sulfuratum aurantiacum, Reinigung des 529.

Stickoxyd, Bildung bei hohen Temperaturen 290; Dichte des 485; Reaktionen mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft 485; Schmelzpunktsdiagramm von Gemischen mit Stickstoffdioxyd 489.

Stickoxyde, Beziehungen zwischen Flammenbogen, Temperatur und Ausbeute an denselben aus der Luft bei elektrischen Entladungen 484.

Stickoxydul, Absorptionskoëffizient 267; Dichte desselben und Atomgewicht des Stickstoffs 470; Messungen mit demselben und magnetische Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen unter atmosphärischem Druck 143; Verflüssigung eines Gasgemisches mit Kohlendioxyd 30.

Stickstoff 469; Abhängigkeit der Dichte desselben vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft 25; Abhängigkeit der spezifischen Wärme desselben vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft 26; Ammoniumsulfocyanat und Thioharnstoff als Quellen desselben für Pilze und Mikroorganismen 2145; Apparat zur Bestimmung des 477; Apparat zur Entfernung desselben aus Gasgemischen 467; Atomgewicht desselben und Analyse durch Wägung des Stickoxyduls 470; Bestimmung des 470; Bestimmung des Atomgewichts durch volumetrische Analyse des Stickoxyduls 470; Bestimmung des in organischen Körpern mit Hilfe von Natriumsuperoxyd 501; Bestimmung in Futtermitteln, in physiologischen Produkten, in organ. Verbindungen 815; Bestimmung nach Dumas 815; Bestimmung nach Kjeldahl 476; Bestimmung von organ. mit Natriumperoxyd 813; kalorimetrische Messungen an flüssigem 410; Destillierapparat zur Bestimmung desselben nach Kjeldahl 476; Dichte 25; Einfluß der Alkalinität des Glases auf die Genauigkeit seiner Bestimmung nach Kjeldahl 476, 815; Emissionsspektra desselben 133; Kompressibilität 24; Löslichkeit 268; Löslichkeit in flüssigem Sauerstoff 409; Molekulargewichtsbestimmung 25; Nachweis in organischen Substanzen 814; Oxydation desselben durch elektrische Flammenausbeute bei Teilung der Flammenbahn 485; reiner komprimierter, Darstellung für Labora-

:oriumszwecke 469; Schmelzpunkte iesselben 29; Spektrum desselben im Ultraviolett 133; Stereochemie des 1356; Verwertung des freien 471; Stickstoffatom, dreiwertiges, räumliche Anordnung der mit demselben verbundenen Gruppen 1358; fünfwertiges 1360, 1362, 1992.
ickstoffchloride, welche zwei Halogenatome am Stickstoff gebunden enthalten 1349.
ickstoffdioxyd, Reaktion mit Sauerstoff bei niederer Temperatur 489; Schmelzpunktsdiagramm von Gemischen mit Stickoxyd 489.
ickstoffflamme, Spektrum der 132.
ickstoffgärung, angebliche, durch Fäulnisbakterien 2141.
ickstoffoxydul, Oberflächenspannung und Molekulargewicht von verflüssigtem 39.
ickstoffperoxyd, Konstitution 488.
ickstofftetroxyd 487.
ickstofftricarbonsäure, Ester der 1197.
ickstofftrioxyd 489.
ickstoffverbindungen 1523; optisch aktive 1357; organische, Additionsverbindungen mit wasserfreiem Magnesiumbromid 1250; räumliche Konfiguration dreiwertiger 1357; Vorkommen in ungekeimten Pflanzensamen 1202.
tickstoff- und Sauerstoffverbindungen, Analogie zwischen den organischen 1251, 2069.
tickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride 480.
tierhoden, Autolyse der 2095.
tilben, Bildung desselben und des Mono-4-methoxystilbens und α-Methylstilbens 1292; Einw. von Chromylchlorid auf 1292.
tilbengruppe, Farbstoffe der 1341.
tilbenreihe, Verbindungen der 1307.
töchiometrie der Gase und Flüssigkeiten 21; der Lösungen 46; fester Körper 77.
töchiometrische Gesetze 10.
trahlen in Harzen 202.
trahlenbrechung, chemische 149.
trahlsauger 389.
trahlung gewöhnlicher Metalle 153.
trahlungen 181.
trohgeflechte, Herstellung zweifarbiger Effekte auf 1813.
trontium 650; gasometrische Bestimmungsmethode 382; mikrochemischer Nachweis von 650.
trontiumcarbonat, Verfahren zur Gewinnung aus Strontianrückständen 651.
trontiumchromat 650.
Strontiumfluobromid 652.
Strontiumfluochlorid 652.
Strontiumfluojodid 652.
Strontiumnickelkaliumnitrit 703.
Strychnin, Chlorderivate des 1867; Einwirkung von Brom und Jod auf 1868; Einwirkung von Calciumpermanganat auf 1867; Reaktionen 1866, 1868; Verteilung des in den Samen von Nux vomica 1866.
Styrol, Einwirkung von Chromylchlorid 1292.
Styrole 1276, 1277, 1279.
Substitution im Kern, Einfluß derselben auf die Oxydation der Seitenkette 1319, 1325.
Substitutionsgeschwindigkeit einer Nitrogruppe in o- und p-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl, Oxymethyl und -äthyl unter dem Einfluß des Wassers 325; eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivaten des Benzols 325.
Succinimid, komplexe Verbb. des 1204.
Succinimide, substituierte, Darstellung in wässeriger Lösung 1417.
Süßweine, Gehalt der an Kaliumsulfat 873.
Sulfaminsäuren aromatischer Carbonsäureester, Darstellung derselben bzw. ihrer Salze 1364; des Benzols und seiner Homologen, Darstellung von Salzen der 1364.
Sulfanilsäure, Farbstoffe, die sich von ihr ableiten 1798.
Sulfate, Best. in Pflanzen 2145; Bestimmung unter Anwendung von Baryum- und Silberchromat 463; Komplexbildung derselben in Lösung 350; Synthese nach Spring 463; Zersetzung saurer durch mechanische Deformation 81; Titration wasserlöslicher 464.
Sulfide und Selenide, Gemische mit den entsprechenden Metallen 452.
Sulfinsäuren 1348; Additionsreaktionen 1348.
Sulfit 457.
Sulfitcelluloseabfalllauge 543.
Sulfocyanide, Bestimmung der in Gegenwart von Salzen, die mit Silbernitrat Fällungen geben 564, 1235.
Sulfocyankalium, Einwirkung des auf Metalloxyde bei höheren Temperaturen 564.
Sulfocyansäure, Oxydation derselben und ihrer Salze durch Wasserstoffsuperoxyd 565.
Sulfocyanüre des zweiwertigen Palladiums 795.
Sulfomethylanthranilsäure, ω-, Darst. 1551.

Sulfonamide, aromatische, Wirkung von Natriumhypochlorit auf 1396.
Sulfonchloralkylamide 1350.
Sulfonphenylchloramide und Sulfontolylchloramide 1397.
Sulfonsäuren, Einwirkung von Ammoniak und Äthylamin auf ihre Ester 896.
Sulfosäuren 1079, 1348; Einführung ihrer Alkalischmelze in die Technik 1459.
Sulfurylchlorid, Anwendung zum Chlorieren 810; Einwirkung auf Metalloxyde 452.
Sumach, mineralische Bestandteile des 1824.
Suprarenin, blutdrucksteigernde Substanz der Nebenniere 2163; Konstitution und Synthese des 2163.
Suspensionen 98; in Medien von hoher innerer Reibung 104.
Syngenit 282, 288.
Synthese, asymmetrische 915.
System $CuCl_2$, NH_4Cl und H_2O, Bestimmungen in dem 284; KJO_3, HJO_3 und Wasser bei 30° 282; NH_4NO_3 + $AgNO_3$, Gleichgewichte in denselben 284.

Tabak, Veränderung des Geschmackes 1989.
Tabake, Best. der Unterschiede beim Verrauchen 1988.
Tabakrauch, Versuche zur Entgiftung des 1988.
Tabaksamenöl 1073.
Tacamahac des Handels, echtes 1795.
Tacamahaca-Elemi 1794.
Tangential- und Oblongkammern 458.
Tannin, Best. desselben und die Identifizierung von Beimischungen zu Gerbextrakten und Gerbbrühen 1827; Wertbestimmung 1605.
Tanninlösungen, Gegenwart von Glucose in 1146.
Tantal 530, 536.
Tantalate 604.
Tantalcarbid 538.
Tantalmetall, Darstellung homogener Körper aus demselben oder anderen schwer schmelzbaren Metallen 537; Reinigung von 537.
Tantalpulver 537.
Tantalsäure 604.
Tartrate der alkalischen Erden, Lösl. derselben in Wasser 1004.
Taurin, Vorkommen bei niederen Tieren, so in den Muskeln von Weichtieren 2164.
Taurocholsäure, Darstellung kristallisierter 1080.
Tautomere Substanzen, dilatometrische Messungen an 1117.
Tautomerie, Nachweis derselben an flüssigen Substanzen 45, 807.
Tautomerieerscheinungen, zur Aufklärung der 1607.
Technisch-chemische Analyse 355.
Tee, Untersuchung des schwarzen 1229.
Teerfarbstoffe, synthetische Methoden 1796; unbekannter Konstitution 1796; Verhalten gegen Stärke, Kieselsäure und Silikate 1805; Verhalten von Fasern zu 1805.
Teeröle, schwere 1313.
Teer- und Mineralöle, Gewinnung eines geruchsschwachen, viskosen Öles und eines schwefelfreien leichten Öles 829.
Teigwaren, Altersprozeß der 2151.
Tellur 465; Bestimmung des 467; Einwirkung von Hydroperoxyd 466; elektrolytische Bestimmung des 467; kolloidales 466; Unregelmäßigkeiten des Atomgewichts 20.
Tellurdioxyd 466; Einwirkung von Hydroperoxyd auf dasselbe und neue Darstellung der Tellursäure 466.
Tellurelektroden 236.
Tellursäure 466; jodometrische Bestimmung der 467; Verhalten derselben bei der Elektrolyse 466.
Tellursalze, Zersetzung der durch Mikroorganismen 467.
Tellursol 466.
Temperatur leuchtender Körper, gesetzmäßige Abhängigkeit der photometrischen Gesamthelligkeit von derselben 117.
Temperaturbestimmung strahlender Gase 117.
Temperaturen, Messung hoher 117; Messung von höheren in der Technik 115.
Temperaturregistrierung, neue Methode graphischer 116.
Temperaturregulatoren 116.
Terbin 615.
Ternäres System: Benzol, Essigsäure und Wasser 292.
Terpenalkohol, $C_{10}H_{18}O$, Gewinnung aus Petitgrainöl 863.
Terpene 1746; Anwendung der Xanthogenreaktion 1718; Synthese der 1721; cyklische, Verhalten derselben und des Camphers im tierischen Organismus 945; und ätherische Öle 1345; Additionsprodukte von N_2O_3 und von $NOCl$ an ungesättigte Verbb. 1449.
Terpentinöl 332; Analyse und neue Methode für den Nachweis der Verfälschung mit Petroleum und Kienöl 1772; Best. der Jodzahl 1772; Best. seines Gehaltes in mit diesem Mittel denaturiertem Branntwein 880; durch

trockene Destillation erhaltenes 1771; Phosphorwirkung auf 1774; reciproke Löslichkeit des in wässerigem Alkohol 1772; Untersuchung des 1773; und Terpentinölersatzmittel 1772.
'erpenverbindungen, Bildung in den chlorophyllhaltigen Organen 1754.
'erpineol, Synthese des inaktiven 1721.
'erpinhydrat, Synthese 1721.
'ertiärbutyltoluylsäure 1562.
'etanolysin 288.
'etraäthylammoniumjodid, Elektrolyse des 1174.
'etraamidocarbazole 1907.
'etraamidostilben 1427.
'etrachlordinitrobenzol 1338.
'etrachlorkohlenstoff, Dampfdrucke mit Benzol und Äthylalkohol 36.
'etrachlorphenol und Pentachlorphenol 1434.
'etrachlortoluole, Struktur der 1326.
'etrahydroanthracen 1268.
'etrahydrobenzol, Additionsprodukte des 1267.
'etrahydrocarbazolreihe, Darstellung und Umwandlungen einiger Körper aus 1907.
'etrahydrochinolin, Umwandlung in 2-Methyldihydroindol 2001.
'etrahydronaphtalin 1268.
'etrahydronaphtalinreihe 1354.
'etrahydronaphtylamin, Halogenderivate von 1354; Reaktion mit Formaldehyd 1355; Substitutionsprodukte von 1355.
'etrahydronaphtylaminsulfonsäure 1355.
'etrajodäthylen 328.
'etramethyläthylennitrosobromid 848.
'etramethyldiamidophenyloxanthranol, Derivate des 1659.
'etramethylen, Synthesen in der Reihe des 885.
'etramethylglucose 1133.
'etramethylmethylglucoside, stereoisomere 1133.
'etramethyltrioxyfluoron, Konstitution des 1678.
'etraoxycyklohexanrosaniline, neue Kategorie von farblosen Derivaten 1499.
'etrapyridincadmiumrhodanid 352.
'etrapyridinzinkrhodanid 352.
'etrathionsäure 455.
'etrazochloride, Einwirkung auf die Oxalessigester 2064.
'etrazoniumchloride, Einwirkung von Alkoholen auf solche, die sich vom Benzidin und vom Orthotolidin ableiten 2030.
'etrazophenolsulfosäure, Darstellung 2045.
Textilfasern, Verhalten zu Teerfarbstoffen 1805.
Textilwaren, Verfahren, um sie schwerer entzündlich zu machen 1163.
Thallichlorid 631; wasserhaltiges, Konstitution des 631.
Thallichloridtetrahydrat 631.
Thallin und Cotarnin, Kondensationsreaktionen 1859.
Thallium 626; Alkylverbindungen des 1248; Komplexbildung seiner Salze mit Natriumthiosulfat 348.
Thalliumparawolframat 729.
Thallojodid, Form desselben bei seiner Abscheidung aus einer Lösung 632; gelbe und rote Modifikation desselben und Bestimmung ihres normalen gegenseitigen Umwandlungspunktes 631.
Thallonitrat 632.
Thallonitrit 632.
Thebaïnjodmethylat, Dimethylaminoäthyläther als Spaltungsprodukte des 1855.
Thebenin, Konstitution des 1856.
Thenardit 282.
Thermochemie 113.
Thermochemische Studien 124; Vergleiche 120.
Thermochemisches Gesetz, Kritik von Clarkes neuem 125.
Thermoleometer, Apparat zur Erkennung von Verfälschungen der Öle 1016.
Thermometer für Kryoskopie und Ebullioskopie bei niederen Temperaturen 115; hochgradige, von Quarzglas 115; mit verstellbarer Skala 114.
Thermometersubstanz, Anwendung von Helium als solche und über seine Diffusion durch Quarz 115.
Thermometrie 113.
Thermophorwasserbad nach Norrenberg 392.
Thiazingruppe 2009.
Thioameisensäure 1079.
Thiobenzamid, Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf 1948.
Thiodiacylanilide 1418.
Thiodiazole 1947.
Thiodiazolgruppe 1936.
Thiodiimidquecksilber 498.
Thioessigsäure, Dielektrizitätskonstante der 224.
Thioglycolsäure 353.
Thioglycolsaure Salze 353.
Thioglycolsaures Ammonium 353; Blei 354; Cadmium 353; Kobalt 354; Magnesium 353; Mangan 353; Natrium 353; Nickel 353; Silber 354; Wismut 354; Zink 353.
Thioharnstoff, Verbindungen mit Wismutsalzen 1199.

Thiohydantoine, substituierte cyklische, Synthese der 1414.
Thiomilchsäure, α-, unmittelbares Spaltungsprod. der Proteïnstoffe 2085.
Thionaphtamsäure von Piria und ein Prod. der Einw. von Aminosulfosäure auf α-Naphtylamin 1388.
Thiophen, Dielektrizitätskonstante des 224; Liebermannsche Reaktion 1878; Reaktion mit Nitrose-Schwefelsäure 1878.
Thiophengruppe 1870.
Thiophenochinone, Konstitution der 1689.
Thiophenol, Autoxydation des 414; neues Reduktionsmittel zur Bereitung von 1450.
Thiophenole 1450.
Thiopinakone, Umwandlung der in Kohlenwasserstoffe 1658.
Thiopyrinreihe 1911.
Thiosäuren 1079; Bildung von Komplexsäuren bei denselben 353; Darst. der aromatischen und ihrer Amide 1559.
Thiosalipyrin und Thioresopyrin 1917.
Thioschwefelsäure, Ausscheidung des Schwefels aus derselben 454.
Thiosulfat 455; Reaktion mit Persulfat 175.
Thioureïde, symmetrische cyklische, Synthese der 1414.
Thioxanthonium- und Xanthoniumverbindungen 1971.
Thor 566.
Thorchlorid 590.
Thorium-Analyse 590; Trennung von Cer, Lanthan und Didym mittels m-Nitrobenzoësäure 590; Wertigkeit des 607; Zerlegung in mehrere Elemente 590.
Thoriumacetylaceton 607.
Thoriumacetylacetonanilin 607.
Thoriumchlorid 347.
Thoriummetanitrobenzoat 590.
Thoriumsulfat, saures 606.
Thujaöl 1774.
Thujene, zur Geschichte der bicyklischen 1753.
Thujon, Derivate des 1744.
Thujone, isomere 1743.
Thujylderivate 1752.
Thymushiston, Abbauprodd. des 2091.
Thymusnucleïnsäuren 2093.
Tierchemie 2157.
Tierische Flüssigkeiten, Reaktionsbestimmung in 2158.
Tierische Gewebeextrakte, Oxydation von Ameisensäure durch sie bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd 334.
Tierische und pflanzliche Säfte, Darst. von Trockenpräparaten aus denselben für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittel 2165.
Titan 566; Bestimmung des in Eisenerzen 691; Hydrate der Trihalogenide 587.
Titaneisen 685.
Titansäure, Abscheidung derselben aus Gemischen mit Eisen, Aluminium und anderen Metallen 587; Anwesenheit von in Tonen 587.
Titanschwefelsäure, Reaktionen des Baryumsuperoxydes gegen 651.
Titansesquisulfat, elektrolytische Darst. von 587.
Titantetrachlorid, Einwirkung auf 1,3-Diketone 1117.
Titantetrafluorid 435.
Titantrichlorid 482.
Titanverbindungen 588.
Titersubstanzen, einheitliche 372; und Normallösungen 372.
Titoxin 287.
Titrierapparat für Massentitration 380.
Titriergefäße mit weißem Emailleboden 380.
Tolidin, o-, Konstitution des 1427.
Toluidin, o-, m- und p-, Affinitätskonstante 296.
Toluol, Einw. von Methylenchlorid und Aluminiumchlorid 1272; Kondensation mit Diphensäureanhydrid 1683; Oxydation seiner Halogenderivate 1319; Schmelzpunkt von festem 808.
Toluoldiazoniumsulfat und Einwirkung von Schwefelsäure auf p-Kresolmethyläther 1444.
Toluolsulfamid, Reinigung und Trennung von o- und p- 1351.
Toluylendiamin, p-, Oxydationsprodukt des 1425.
Toluylendiaminsulfosäuren 1425.
Toluylsäuren, kondensierende Einw. des Kaliumpersulfats auf 1598.
Tolylammoniumsalze, Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen 1360, 1362.
Tolyldiphenylcarbinol 1493.
Tolylmethylchlorpyrazol und die Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure 1910.
Tolylnitromethan, Nitrierung des 1344.
Tolyltaurin 1387.
Ton, Absorption von Wasser durch 575; Analyse 576; Verhalten von in Salzlösungen 576.
Tone, Faulen der 576.
Tonerde, Trennung des Chromoxyds bei Gegenwart von Tonerdesalzen 714.
Tonerdehydrat, über Zersetzung der Natriumaluminatlösungen 666.
Tonfixierbad, chemische Reaktionen in dem bleisalzhaltigen 175.

onometrie, Formeln derselben 47.
orf, Entwässerung durch Elektrosmose und Druck 542; Verfahren, ihn zum Meilern geeignet zu machen 543; Verkohlung durch Erhitzen desselben unter Luftabschluß 543.
orfgasbetriebe für große elektrische Zentralen 548.
orfkoks, Ofen zu dessen Darstellung mit von unten befeuerter geneigter Sohle 543.
'oxin, neues, des Harns 1218.
oxin und Antitoxin, Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf Gemische derselben 287.
oxine und Antitoxine 287; des Ricins und Antiricins 289.
'oxinan 287.
'oxoid 287.
'oxoidan 287.
'rane, Unterscheidung der verschiedenen mittels der Löslichkeit ihrer Seifen 1029.
'ranprobe 1029.
'raubenkerne, Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in denselben 874.
'rehalose, Vorkommen in den Pilzen 2124.
'riacetin, Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure auf 893.
'riäthylamin, Verteilungskoëffizient zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
'rialkylamine, anormale Salzbildung 2027.
'riamidoguanidin 1200.
'riamminkobaltsalze, Hydratisomerie 705.
'riarylbutadiëndicarbonsäuren 1603.
'riazingruppen 2016.
'riazolgruppe 1936.
'ribenzyldekacyklen, Synthese des 1312.
'riboluminescenz 159.
'ribromanilin 272.
'ribromessigsäure, Zersetzung einiger ihrer Salze in Aceton 303.
'ricalciumphosphat 505.
'richlorbuttersäure, Gleichgewicht 293.
'richloressigsäure, Gleichgewicht 293; Leitfähigkeit in alkoholischer Lösung 222; Zersetzung einiger ihrer Salze in Aceton 303; Zersetzung mit einigen ihrer Salze in wässeriger Lösung 304.
'richlorisopropanol, 1,1,1- 858.
'richlorisopropylalkohol 858, 859.
'richlorpyrimidin, Darstellung 2018.
'richlorpyrrol, Einwirkung von Brom auf und von Sulfurylchlorid und Brom auf 1881.
'richlortoluole, Chlorierung der in Gegenwart des Aluminiumquecksilberpaares 1326.
Trichlortrinitrobenzol, Derivate des 1340.
Trichter 402; für Filtration unter Luftabschluß 402.
Trijoddinitrobenzol, Derivate des 1339.
Trijodphenol 1437.
Triketone 1670.
Trimethyläthylennitrosobromid, Polymerie und Desmotropie 847.
Trimethylbrasilon, Umwandlungsprodd. des 1802.
Trimethylcyklohexenoncarbonsäureester, Darstellung 1516.
Trimethylglutaconsäure, $\alpha\alpha\gamma$-, Cis- und trans-Modifikationen der 1000.
Trimethylvalerobetaïn, δ- 1186.
Trinaphtylmethanfarbstoffe 1506.
Trinitride 480.
Trinitrokresol 1445.
Trinitroxylenol, symmetrisches 1445.
Trinkmilch, Darstellung aus Magermilch und Eigelb 1031.
Trinkwasser, Bestimmung der bleilösenden Wirkung 432; gegenwärtiger Stand der Beurteilung desselben nach der Analyse 422; Nachweis und Bestimmung des Mangans 431; tragbare Ausrüstung zur Bestimmung von Kohlensäure, gelöstem Sauerstoff und Alkalität in demselben 425.
Trioxyflavonol, 3,4,2'- 1964; 3,4,3'- 1965.
Trioxymethylen und Natriumsulfit, Anwendung zur Synthese von Zuckern 1121.
Triphenylcarbinol, Reduktion desselben und seiner Homologen, Einwirkung auf Hydroxylamin 1490.
Triphenylcarbinole, farblose Salze der 1488.
Triphenylhydroanthracen, γ-, und seine Derivate 1269.
Triphenylmethan 1611; Derivate 1490; und Dibenzalaceton 1667.
Triphenylmethanfarbstoffe 1498; alkaliechte 1504; basische 1488; basische, Darstellung 1505; Darstellung der unter Verwendung von Dimethyl- und Diäthyl-p-toluidin 1505; Farbbasen der 1496; Formel für die basischen 1497.
Triphenylmethanreihe, Reaktionen 1491.
Triphenylmethyl 1304, 1306; Verbrennungswärmen des und einiger Triphenylmethanderivate 1301.
Tripropyläthylammoniumchlorid 474.
Tripropylmethylammoniumchlorid 474.
Trisazofarbstoffe, Darstellung von schwarzen, Baumwolle direkt färbenden aus Monoacetyltriamidobenzol 2053.
Trisulfoxyarsensäure 522; tertiäres Natriumsalz derselben 522.
Tritolylcarbinol 1505.

Tritolylmethanderivate 1302.
Trockenfläschchen für Kohleeinwagen 400.
Trockensubstanz, Bestimmung der scheinbaren in Melasse 1147.
Troostit 274.
Tropeïngruppe, Darstellung der Bromäthylate und Brommethylate von Alkaloiden der 1841.
Tropfelektroden, Versuche mit denselben zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen 227, 229.
Truxillsäure, Verbrennungswärme 126.
Truxillsäuren, Halogensubstitutionsprodukte der α- und γ- 1599.
Trypsinogen, Umwandlung des in Trypsin 2137.
Trypsinverdauung 2138.
Tryptophanreaktion verschiedener Proteïne 2077.
Türkischrotöl, Bestimmung des Gesamtfettgehaltes 1072; und die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Olivenöl 1071.
Tyrosin, Beziehungen des zu dem Nierenchromogen 1571; Vorkommen in den Beeren des Flieders 1570.
Tyrosinase, durch die Wirkung derselben aufeinander folgende Farbreaktionen 2129.

Überchromsäure 717.
Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares, Bestimmung 212; der Schwefelsäure 212.
Überjodsäure, Einfluß indifferenter Ionen auf die elektrolytische Bildung derselben und ihrer Salze 446; elektrolytische Bildung derselben und ihrer Salze 446.
Überschwefelsäure, katalytische Erscheinungen bei der Gewinnung 464.
Überspannung 242.
Ultramarin, Konstitution des 671.
Ultramikroskopische Beobachtungen 454; Abscheidung des Schwefels aus der Thioschwefelsäure und des Selens aus der selenigen Säure 142.
Ultramikroskopische Teilchen, Transport derselben mit dem Strom 103.
Ultraviolettes Licht, Wirkung auf Mineralien 189.
Umbellulon, Derivate 1768.
Umlagerungen, kontinuierliche intramolekulare und zuerst umkehrbare innerhalb sehr langer Zeiträume 323.
Umwandlungsarbeit, Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme auf die 113.
Unabhängige Bestandteile, Begriff derselben 275.
Ungesättigte Verbindungen 1262, 1597; Addition von Alkalibisulfit und von schwefliger Säure an 803; Addition von Blausäure an 805; Einwirkung von Cyankalium auf ihre Alkalibisulfitadditionsprodukte 804.
Universalkolorimeter nach Meisling zur kolorimetrischen Eisenbestimmung im Blute 398.
Unterchlorige Säure 310; elektromotorisches Verhalten derselben 459; Stärke derselben 440.
Unterphosphorige Säure 503.
Untersalpetersäure 490.
Unterschwefligsaure Salze, elektrochemische Darstellung 453.
Uracilgruppe 1218.
Uramil 1223.
Uran 724; Bestimmung 731; jodometrische Bestimmung in seinen Oxydsalzen 731; Oxyde und Carbonat des 732.
Uranioxyd 732.
Urannitrat, freiwilliges Leuchten 184.
Uranoacetylaceton 348.
Uranoxyd 604, 732.
Uranoxysulfid 565.
Uransalze, freiwilliges Leuchten 184; Reaktionen der 731.
Uransulfat 731.
Uranylacetylaceton 348.
Uranylammoniumnitrat 271.
Uranylammoniumpropionat 271.
Uranylcäsiumnitrat 271.
Uranylchlorid 732.
Uranyldikaliumsulfat 271.
Uranyldoppelsalze, Löslichkeit und Zersetzlichkeit in Wasser 270.
Uranylhydroxylaminsulfat 271.
Uranylkaliumarsenat 271.
Uranylkaliumbutyrat 271.
Uranylkaliumnitrat 271.
Uranylkaliumpropionat 271.
Uranylkaliumvalerianat 271.
Uranylrubidiumchlorid 270.
Uranylrubidiumnitrat 271.
Uranylrubidiumsulfat 271.
Uranylselenid 465.
Uranylsulfid 565.
Uranyltetraäthylammoniumchlorid 27.
Uranyltetramethylammoniumchlorid 270.
Uranyltrimethylaminchlorhydrat 27.
Uranylverbindungen 731.
Urazolreihe, Reaktionen in der 194; Umlagerungen in der 1941.
Ureïn und Harnstoff 1212.
Urethane, Pikrylderivate der 1196.
Urobilin, Nachweis im Harn 1215.
U-Röhrenform 400.
Uroxansäure, Bildung derselben und des Allantoins aus Harnsäure 1218

Vakua, Erzeugung hoher für chemische und physikalische Zwecke 385.
Vakuum, Erzeugung ohne stark wirkende Pumpen oder flüssige Luft 385.
Vakuumdestillation, Vorstoß zur fraktionierten 392.
Vakuumpumpe 386.
Vakuumquecksilberlampen, Verfahren zum Zünden 396.
Vakuumregulator, automatischer 386.
Valenz der Atome, Zusammenhang zwischen derselben und der negativen Elektrizität 17; Wechsel derselben bei organischen Verbindungen 802.
Valeriansäure, asymmetrische Synthese der aktiven 916.
Vanadin 530, 604; Cyanverbindungen von 534; elektrolytische Darstellung desselben und seiner Legierungen 532; elektromotorisches Verhalten des 533; Trennung des von Aluminium und Eisen 532.
Vanadinsäure 604; Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf 535; Einwirkung auf Mikroorganismen 2112; Reaktionen mit Vinylalkohol 535.
Vanadintrichloridhydrat, rote Verbindungen des 534.
Vanadium, Gewinnung aus dem natürlich vorkommenden Bleivanadat und einige Verbindungen desselben 532; volumetrische Bestimmung neben Chrom 533; Trennung des von Chrom 533.
Vanadiummineral, Bildung des in der Natur 531.
Vanadiumsalze, dreiwertige, elektrolytische Darstellung 534.
Vanadiumstahl, Konstitution und Eigenschaften 685.
Vanadocyankalium 534.
Van Deensche Reaktion 2097.
van der Waalssche Zustandsgleichung, Veränderlichkeit der Größe b derselben mit der Dichte 30.
Vanille, heliotropinhaltige 1634.
Vanillin, Darstellung desselben und von analogen, eine freie Phenolgruppe enthaltenden aromatischen Aldehyden 1633; Kondensation mit Acetessigester und Analogen 1633; Oxydation des durch das oxydierende Ferment der Pilze und des arabischen Gummis 2130; Vorkommen von 1633.
Venetianisches Rot 695.
Veraschung organischer Stoffe, Anwendung von Bimsstein zu ihrer Beschleunigung 819.
Veraschungsapparat 391.
Verbindungen, der Fettreihe 820; optisch-aktive, Einfluß der Temperatur auf das Drehungsvermögen der 1001; und Elemente 9; Zusammenhang zwischen der Flüchtigkeit und den innerhalb des Moleküls wirkenden Kräften 11.
Verbindungsspektren 127.
Verbrennung, Verzögerung derselben durch Sauerstoff 310.
Verbrennungsanalysen, Absorptionsapparat für 812.
Verbrennungswärme, Berechnung bei einigen organischen Stickstoffverbindungen 125; Bestimmungen mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe von Berthelot 122; der schwefelhaltigen organischen Verbindungen 809; einiger durch Lichtwirkung gebildeter polymerer und isomerer Verbindungen 126; einiger organischer Verbindungen 124, 809; allgemeine Beziehungen zur Konstitution und Berechnung der Verbrennungswerte 125.
Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur 84.
Verdickungsmittel 1164.
Verdünnte Lösungen, Theorie derselben auf Grund des van't Hoffschen Gesetzes 46.
Verdünnte Salzlösungen, kritischer Punkt derselben 47.
Vergoldung von Glas und Porzellan 787.
Verkettungen 1402, 1403, 1404, 1405, 1406.
Verkupferung 265.
Vermessingung 265.
Vernickelung 265; Bäder für 699.
Veronal 1195.
Verseifung, Theorie derselben 319.
Verseifungsprozeß, Theorie des 1023.
Versilberung 265, 779.
Verstählen 265.
Verteilung einer nicht dissoziierenden Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln 271; löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol 272.
Verzinnte Geschirre, Untersuchung von 596.
Vinylmethylessigsäure 924.
Viskose, Anwendung im Zeugdruck 1811; Herstellung von künstlichen Fäden aus 1169.
Viskosität, Beziehung zur Diffusion 74; der Lösungen von Wasser und Phenol 76.
Viskosität von Lösungen, Beziehung zur Konstitution der gelösten Substanz 75.
Vögel, Radioaktivität derselben 2142.
Voll- und Meßpipette 380.
Voltaeffekt, Ursache und Polarisation desselben 229.
Voltameter 242.
Voltameterlösungen, Eisensalz in denselben 232.

Volumenometer für große Temperaturintervalle 383.
Vorlesungen über anorganische Chemie, Buch von Karl Heumann, zur Anleitung zum Experimentieren zum Gebrauch bei Universitäten, technischen Hochschulen und höheren Lehranstalten 340.
Vorlesungsversuche 403.
Vorrichtung zur Verhinderung des Übertretens von Druckflüssigkeit 400.
Vulkanisation und Bleiglätte 1781.
Vulkanisationskoëffizient 1782.

Wachs, Nachweis von gefärbtem 1078; Prüfung von 1078.
Wachsarten 1011; Darstellung 1073.
Wärmeregler 116.
Wagen, chemische 396.
Walratöl, Prüfung des 1030.
Wasser 417; Analysen desselben durch einen kolorimetrischen Apparat zur Ammoniakbestimmung mittels Nesslers Reagens 425; Analyse und Änderung der Zusammensetzung beim Gebrauch in Dampfkesseln 424; Apparat zur Elektrolyse des 405; Aufnahme von Blei durch 432; Bestimmung der organischen Substanzen in demselben und Unzulässigkeit des Filtrierens durch Papier vor der Analyse 432; Bestimmung des Permanganatverbrauches eines viele Chloride enthaltenden Wassers 432; Bestimmung des Stickstoffs im Ammoniak und in den Proteïnstoffen des Wassers 426; Beurteilung desselben vom bakteriologischen Standpunkte 423; Bestimmung, direkte, der freien Kohlensäure in natürlichem 427; Bestimmung der Phosphate in natürlichem 426; Bestimmung geringer Mengen Ferrieisen mittels Acetylaceton, bei Wasseranalysen angewendet 430; Bestimmung in Substanzen, die nachträglich mit flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert werden sollen 1051; Gleichgewicht mit Benzol und Essigsäure 292; Härte desselben, vorübergehende 428; Härtebestimmung 427; Kontaktprozeß zur Bereitung von ammoniakfreiem 418; kritische Temperatur desselben 33; Methoden der technischen Analysen 424; Reinigung desselben und Bestimmung der zur Ausfällung des Kalkes und der Magnesia notwendigen Menge an Natriumcarbonat 430; Reinigung durch Fällmittel 419; Reinigung durch kontinuierliche fraktionierte Destillation 417; Sauerkeit desselben als Ursache der Rostlust, Bleilösung und Mörtelzerstörung und die Vakuumrieselung 420; Unterscheidung von destilliertem und gewöhnlichem in künstlichem Mineralwasser 420; Trübung des destillierten 418; Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung und Klärung 419; Verfahren zur Sterilisierung mittels ozonisierter Luft oder ozonhaltiger Gasgemische 420; Verfahren und Vorrichtung zum Auflösen von Chemikalien für die Reinigung desselben mit Hilfe von Druckluft 419; Vorrichtung zur elektrischen Reinigung 419; Weichmachen desselben 429.
Wasser und Nikotin, gegenseitige Löslichkeit 271.
Wasserbäder mit Sparmantel 391.
Wasserdampf, Abgabe des durch die Pflanzen und ihre spontane Austrocknung 2143.
Wasserdampfdestillationsapparat 393.
Wasserentnahme aus tiefen Gewässern 425.
Wassergas, Darstellung 550; uncarburiertes, Mängel desselben als Brennstoff für den Laboratoriumsgebrauch 550.
Wassergas und Kohlenoxydwassergas, Erzeugung beider in kontinuierlichem Betriebe 549.
Wasserglas 625.
Wasserleitungsröhren, Zerstörung von 695, 696.
Wasserluftpumpen, Vorrichtung zum Anschluß an die Wasserleitung 386.
Wasserproben, Apparat zur Entnahme derselben für bakteriologische und chemische Zwecke 425.
Wasserstoff 406; Absorptionskoëffizient 267; Apparat zur elektrolytischen Gewinnung mit automatischer Regulierung des Druckes des ausströmenden Gases 406; Bildung des festen und anderer festen Körper bei niederen Temperaturen 407; Dichte des 25; Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Absorption und Diffusion desselben durch Palladium 407; Kompressibilität 24; Löslichkeit 268; Molekulargewichtsbestimmung 25; Spektrum desselben im Ultraviolett 132; Vereinigung mit Chlor 308.
Wasserstoffäquivalent von Metallen, Apparat zur Bestimmung 405.
Wasserstoff-Sauerstoffkette, Potential derselben 227.
Wasserstoffsuperoxyd 417; Bestimmung in Gegenwart von Kaliumpersulfat mittels Kaliumpermanganat 434; Darstellung von hochkonzentriertem

hemisch reinem 433; Einwirkung uf Enzyme 332; Ionenwirkung auf eine Zersetzung durch Platinschwarz 13; Ionenwirkung bei der Zersetzung esselben durch wässerigen Pankreasxtrakt 334; Jodionenkatalyse des 13; Katalyse desselben durch 'flanzenextrakte und Extrakte tierichen Ursprungs 332; Katalyse durch ie Fermente des Malzauszuges 331; atalytische Wirkung von kolloidalem 'latin 331; kolorimetrische Bestimmung 434; Palladiumkatalyse 433; trahlungsartige Erscheinungen derselben 152; Wirkung von Giften uf seine Zersetzungsgeschwindigkeit urch Hämase 334; Zersetzung unter em Einfluß von Radiumbromid 189.
sserstrahlgebläse 386.
sserzersetzung, historische Notiz 49.
chselstrom, Anwendung bei der Elektrolyse 263; Anwendung zur Gewinnung von Knallgas 262; Anwendung in der Chemie und die Theorie der von ihm erzeugten Reaktionen 265.
chselstromelektrolyse 264; Einfluß er komplexen Ionen und der Frequenz bei derselben 263; Reduktionserscheinungen bei derselben 262.
ichmachen von hartem Wasser 429.
in 870; Bestimmung des Alkoholgehaltes desselben nach seiner Entflammungstemperatur 874; Bestimmung seiner flüchtigen Säuren 876; Bestimmung des Fluors im 870; Bestimmung des Glycerins 874; Bestimmung der Phosphorsäure durch Titrierung des Molybdänniederschlages 873; Ferment des umeschlagenen 2122; Inversion des Zuckers in gegipstem 877; Lecithingehalt im 875; Nachweis von Abrastol 77; Nachweis der Citronensäure im 76; Nachweis von Saccharin 877; chweflige Säure im 871; Vorkommen on Enzymen in krankem 878.
indestillation 879.
insäure, Bestimmung der 1006; Drehungsvermögen 144; Nachweis erselben in Citronensäure nach einer Modifikation der Reaktion von Denigès 1006; Spaltung der racemischen durch den Aspergillus niger 005.
insäurediäthylpropylester, Drehungswerte bei verschiedenen Temperaturen 005.
insäuredimethylpropylester, Drehungswerte bei verschiedenen Temperaturen 1005.
Weinsäuredipropylester, Drehungswerte bei verschiedenen Temperaturen 1005.
Weinsaure Salze, Drehungsvermögen derselben in wässeriger Lösung 143.
Weinstatistik für 1902 870.
Weinstein, Analyse 1007.
Weintrester, Zusammensetzung der Alkohole aus denselben 880.
Weizen, Prüfung des 2148.
Weizenkleber, Proteïnstoffe desselben und seine Beziehungen zur Backfähigkeit des Weizenmehls 2149.
Weizenmehl 2149.
Weltäther, chemische Auffassung des 15.
Wertigkeit der Elemente 18.
Westonelemente 236.
Westonzelle 236.
Westrumit 829.
Widerstandsthermometrie, elektrische, bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs 120.
Wismut 530; anodisches Verhalten 252; Bestimmung geringer Mengen des in Kupfer und Kupfererzen 762; Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt 82; elektrolytische Bestimmung 530; pyrophorisches 1590; Reaktionen des 530; Verbindungen mit Phtalsäure und Mellithsäure 1590.
Wismutoxybromid, Umsetzung mit Kalilauge 300.
Wismutoxychlorid, Umsetzung mit Kalilauge 300.
Wismutoxyd 604.
Wismutoxyhaloide, Umsetzung derselben mit Kalilauge 300.
Wismutprotokatechusäure 1587.
Wismutsalze, Verbindungen der mit Thioharnstoff 530.
Wismuttetroxyd 531.
Wismutthioglycolsaures Wismut 354.
Wolfram 724; Anwendung zur Darstellung von Glühkörpern für elektrische Lampen 724; Atomgewicht des 727; Bestimmung des 728; Bestimmung desselben und Trennung von Quecksilber durch Hydrazin 728; Farbenreaktion des 728, 1213; Gewinnung von aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen 727.
Wolfram und Blei, Darstellung massiver Körper aus einer Mischung beider 753.
Wolframaluminiumsilicid 670.
Wolframoxalat 730.
Wolframoxychlorid, WO_2Cl_2 u. $WOCl_4$ 347.
Wolframsäure 604; Komplexverbindungen der mit organischen Säuren 730.
Wolframsäurehydrat 728.

Wolframstahl, Bestimmung des Wolframs im 694; Konstitution u. Eigenschaften 686.
Wolframverbindungen 729.
Wollfaser, Verhalten gegen saure Farbstoffe 1804.
Wollfett, Analyse 1027.
Wollfettoleïne 1029.

X-Strahlen, Anwendung derselben zur Untersuchung feiner Perlen 152.
Xanthinbasen, Aufbau der aus der Cyanessigsäure und Synthese des Hypoxanthins und Adenins 1226; Bestimmung im Kakao 1228.
Xanthincarbonsäuren, 8-, Darst. 1228.
Xanthinderivate, Darstellung 1228.
Xanthinkörper, Vorkommen in Fleisch-, Hefe- und anderen Extrakten 1225.
Xanthogenreaktion, Anwendung in der Terpen- und Campherreihe 1718.
Xanthogenverbindungen, Methodik der Darstellung 1721.
Xanthonium- und Thioxanthoniumverbindungen 1971.

Yohimbin, Zusammensetzung und Beziehungen zur Yohimboasäure 1870.
Ytterbium, Atomgewicht des 606.
Ytterbiumschwefelsäure 606.
Yttrium, Atomgewicht des 606.

Zeigerthermometer mit Kapillarfeder 116.
Zeitgrößen der Komplexbildung 14.
Zenkersche Streifen 169.
Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gemenges von Natriumnitrit u. Chlorammonium 327.
Ziegeln, Darstellung von aus einem Gemenge aus Erz, Kohle und Bindemitteln durch Stampfen und Formen 675.
Ziegenmilch 1048.
Zimt, Untersuchung des 2156.
Zimtaldehyd, Kondensation mit Malonester und Acetylaceton 1624.
Zimtöl, Nachweis von Nelkenöl in demselben durch die Phenolreaktion von Jacquemin 1774.
Zimtsäure, Prüfung der Benzoësäure auf 1524; Verbrennungswärme 126.
Zink 732; Abscheidung desselben aus Zinkchlorid in Acetonlösung 736; Änderungen in der Zusammensetzung einiger Ferrocyanide desselben und des Cadmiums nach der Fällung 563; Anwendung einer rotierenden Anode bei der elektrolytischen Bestimmung des 738; Atomgewicht 20; Bestimmung des Silbers im 740; Bestimmung des in Zinkerzen 739; Doppelfluoride des Chroms mit 719; Einw. verschiedener Lösungen auf 664; elektrolytische Darst. galvanischer Niederschläge 736; Gewinnung aus Salzschmelzen 747; Gewinnung aus seinen Sulfiden 747; Komplexbildung seiner Salze mit Natriumthiosulfat 848; Metallurgie 732; Legierungen mit Kupfer, Konstitution 89; Legierungen mit Magnesium 737; Pyridinkomplexe 349; Retorte für die Destillation von 737; Spektrum des 737; Superoxyde des 741; Verfahren zur ununterbrochenen Destillation im elektrischen Strahlungsofen 736; volumetrische Bestimmung des 738; Aluminiumlegierungen 737.
Zink-Kalk-Küpe 1901.
Zink-Kohle-Element mit einer Flüssigkeit 238.
Zink und Nickel, elektrolytische Trennung 740.
Zinkblende, Verfahren zur Abscheidung des in derselben als Schwefelkies enthaltenen Eisens 734; Verhüttung der 733.
Zinkchlorid, Darstellung von reinem geschmolzenem und seine Elektrolyse 741; spezifisches Gewicht des 741.
Zinkchlorid und Alkalichlorate, gleichzeitige Darstellung nach dem Verfahren von Bayer 742.
Zinkchromat 715.
Zinkdestillationsmuffel 737.
Zinkerze, Analyse von 739; oxydische und zinkhaltige Abfallprodukte, Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung ohne Anwendung eines Diaphragmas 735. Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden durch Reduktion des Blei- und Silbergehaltes unter Verschlackung des Zinkgehaltes 733.
Zinkhaltige Mischerze, Verarbeitung der durch Destillation 737; Niederschläge, galvanische, elektrolytische Darstellung der 736.
Zinklaugen, Reinigung derselben von Eisen- und Manganverbindungen 735.
Zinknitratpyridin 351.
Zinkoxyd, Darstellung desselben durch Auslaugen von gerösteten Zinkerzen oder anderen zinkhaltigen Massen mittels saurer Alkalisulfatlösungen und Ausfällen des Zinks aus den erhaltenen Laugen mittels Ammoniak 740.
Zinksalze, komplexe 743.
Zinkstaub, Bestimmung des Metallgehaltes in 740.

ksulfid, Phosphorescenz desselben 58; phosphorescierendes 743; Verrbeitung durch Behandlung mit äure und nachfolgende Röstung 734.
ksuperoxyd, elektrolytische Darst. on 638.
kwolframat 729.
n 591; Legierungen mit Aluminium 9; Aluminiumlegierungen 663; Anayse des käuflichen und seiner Leierungen 594; anodisches Verhalten 52; Atomgewicht 20; Bestimmung es im käuflichen enthaltenen Wolrams und Eisens 594; Bestimmung esselben neben Antimon und Arsen ı Erzen und Legierungen 595; Betimmung im Weißblech 595; chemisch reines und kristallinisch komaktes, elektrolytische Darstellung us zinnhaltigen Stoffen jeder Art ei gleichzeitiger Ausfällung der in ösung gegangenen Fremdmetalle 91; Einfluß des Druckes auf den chmelzpunkt 82; Enantiotropie des 93; Legierungen, ternäre, mit Animon 88; physikalisch-chemische tudien am 592; Trübung des Bieres urch 882; vierwertiges, Komplexalze des 596; Wiedergewinnung aus Veißblechabfällen 591.
n und Antimon, elektrolytische Betimmung und Trennung derselben us ihren Sulfosalzlösungen 525.
namalgame 593.
nbeizung, repetierte und die zinnkonomische Frage 1807.
nchlorwasserstoffsäure 597.
nerz, Aufschlußmethode 595.
njodidjodwasserstoffsäure 596.
npaste, elektrolyt. Darst. von 592.
npest 592.
nschlacken, Auslaugen von geahlenen 591.
nstaub, Bereitung 592.
ntetrafluorid 435.
nverbindungen 588, 597.
kon 566.
konacetylaceton 348.
konium, kristallisertes, Darstellung m elektrischen Ofen 588.
koniumjodid 589.
konsalze, Verhalten einiger und die Constitution des neutralen Zirkonulfats 589.
konsulfat, basisches 589.
cker, Basen, die von ihnen abtammen 1180; Bestimmung 1135; Bestimmung desselben und der Stärke n Pflanzenstoffen 1149; Bestimmung n der Rübe mit Hilfe der Wassernethoden von Pellet und Nichtinwirkung der Luft auf die Resultate 1147; Bildung aus Fett 2160; Bildung bei künstlicher Durchblutung der glycogenfreien Leber 2160; der Vogelbeeren 869; Einwirkung von Benzylphenylhydrazin 1129; Einw. von Methylhydrazin 1130; Extraktion mittels Elektrizität 1142; Gehalt der Kakaowaren an 1229; Inversion des 1140; mit Aldehydfunktion, Reaktion der 1122; Nachweis, mikrochemischer durch essigsaures Phenylhydrazin 1130; Phenylurethane der 1123; reduzierender, Bromkalium als Indikator bei der Bestimmung desselben mit Fehlingscher Lösung 1134; Semicarbazone der reduzierenden 1123; Synthese mittels Trioxymethylen und Natriumsulfit 1121; titrimetrische Bestimmung 1135; Untersuchung auf Zinngehalt 1146.
Zuckeranalyse, Kaliumoxalat als Bleifällungsmittel in der 1146; trockene Klärung in der optischen 1145.
Zuckerarten, Chemie der 1121; Einwirkung von Bakterien 1122; Paarung mit Säurehydraziden 1124; Trennung reduzierender mittels aromatischer Hydrazine 1126.
Zuckerfabrikationsprodukte, elektrolytische Behandlung 1142.
Zuckerfabrikwässer, Reinigung durch Gärung 1143.
Zuckerinversion, Kinetik der 321.
Zuckerlösungen, Bestimmung der Siedepunkte reiner und unreiner 1140.
Zuckerrohrfaser, Hydrolysierungsprodukte 1157.
Zuckersirupe, Verfahren zur Regelung der Übersättigung beim Verkochen von reineren 1141
Zuckerspaltende Enzyme, Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Wirkung derselben 337.
Zündhölzer, Darstellung einer Zündmasse für 499.
Zündmischung, Analyse 819.
Zündmittel, Neuerungen 801.
Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten, Bestimmung 40.
Zusatzsensibilisatoren 170.
Zustandsgleichung, Veränderung der Größe b als scheinbare Verkleinerung des Moleküls 31; von van der Waals 30.
Zwitterverbindungen, Vorkommen aliphatisch-alicyklischer im Pflanzenreich 1818.
Zymase, Arbeit derselben und der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen 2113; und die alkoholische Gärung 2113.

Systematisches Register.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Methan CH_4 301, 821.
Äthan C_2H_6 309, 820, 821.
d-Methyläthylpropylmethan 861.
Diamyl 1285.
Dekanaphtene 827.
Hentriakontan $C_{31}H_{64}$ 1820.
Petroläther 821.
Benzin 821, 822, 829.
Ligroin 821.
Putzöl 829.
Gasöl 829.
Leuchtöl 829.
Gasolin 821.
Petroleum 822, 824, 825, 826, 827, 828.
Erdöl 823, 827.
Naphta 824, 825, 826, 828, 1270, 1271.
Petroleum-Kohlenwasserstoffe 826.
Formolyt 828.
Petrolpech 831.
Steinkohlenpech 831.
Petroleumrückstände 826.
Braunkohlenpech 831.
Holzpech 832.
Pettpech 832.
Wollpech 832.
Stearinpech 832.
Pech 822, 830.
Paraffin 822, 829, 830.
Walrat 828.
Asphalt 822, 830.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (Alkylene).

Äthylenkohlenwasserstoffe 832.
Äthylen C_2H_4 821, 832, 833, 1433.
Propylen C_3H_6 832, 833, 984, 1251.
Isobutylen C_4H_{10} 833, 835, 836, 837.
Trimethyläthylen (Amylen) C_5H_{10} [illegible] 833, 848, 1251.
Isopropyläthylen C_5H_{10} 832.
Cyklopentan 1265.
2, 4-Dimethylpentadiën-(2,4) C_7H_{12} 1114.
Dimere des Dimethylpentadiëns ([illegible]) 1114.
Caprylen 966, 1713.
Octylen C_8H_{16} 1762.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}

Acetylenkohlenwasserstoffe 930.
Acetylen C_2H_2 549, 821, 838, 8[illegible] 1097.
Na-Substitutionsderivate des Acetyl[illegible] 838.
Acetylensilber 838.
Doppelacetylide 838.
Allylen C_3H_4 839.
Äthylacetylen C_4H_6 839.
Allenkohlenwasserstoffe 840.
Dimethylallen C_5H_8 839.
as-Dimethylallen C_5H_8 840.
Divinylmethan C_5H_8 839.
1, 3-Pentadiën C_5H_8 839.
Diallyl C_6H_{10} 840.
Önanthyliden C_7H_{12} 928.
Kohlenwasserstoff C_8H_{14} 1738, 1739.
2, 6 - Dimethylheptadiën - (2, 5) C_9H_{16} 841.
Anhydrocamphorylalkohol C_9H_{16} 17[illegible]
Dihydroocimen 1757.
Chaulmoogren $C_{18}H_{34}$ 1065.
Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{36}$ 826.
Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{40}$ 826.
Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{42}$ 826.
Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{46}$ 826.
Kohlenwasserstoff $C_{35}H_{68}$ 826.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}

Dimethylheptatriën $C_{10}H_{16}$ 1114.
Ocimen 1757.

Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

Fluorderivate der C_nH_{2n+2}.

.lkylhaloide 318, 843.
'luormethyl FCH_3 843.

Chlorderivate der C_nH_{2n+2}.

Iethylenchlorid 809.
'hloroform $HCCl_3$ 40, 808, 844, 2100, 2101.
:ohlenstoffchlorid (Tetrachlorkohlenstoff) CCl_4 36, 40, 843, 1027.
'hloräthyl 885.
)ichloräthan 844.
:ohlenstoffchlorid C_2Cl_6 843.
.cetylentetrachlorid 844, 845.
'entachloräthan 1096.
'entachlorpropan $C_3H_3Cl_5$ 859.
'ertiäres Butylchlorid 1251, 1275.
;obutylchlorid 1275.
ertiäres Amylchlorid 1251.
, 5-Dichlorpentan 1989.
'ctylchlorid $C_8H_{17}Cl$ 850.

Chlorderivate der C_nH_{2n}.

'etrachloräthylen C_2Cl_4 1096.
richlorisopropylen $CCl_3 . CH : CH_2$ 859.
hlorisoamylen 892.

Bromderivate.

romoform $HCBr_3$ 96, 845.
rombromoform 845.
thylbromid 1253.
thylenbromid 147, 1253.
ropylenbromid 984.
ribromhydrin 897.
richlordibrompropan $C_3H_3Br_2Cl_3$ 859.
ertiäres Butylbromid C_4H_9Br 836, 884.
'ibrommethyltrimethylen (α, γ-Dibrombutan) $C_4H_8Br_2$ 961.
;obutylendibromid (α, β-Dibrom-β-methylpropan) 961.
seudobutylenbromid (β-Butylenbromid) 961.
Ionochlordibromisobutan $C_4H_7Br_2Cl$ 834.
ribromisobutan $C_4H_7Br_3$ 836.
·Amylbromid $C_5H_{11}Br$ 861.
mylbromid $C_5H_{11}Br$ 809.
5-Dibrompentan $C_5H_{10}Br_2$ 845.
ibrom-β-gem-dimethyltrimethylen $C_5H_{10}Br_2$ 961.
rimethyläthylenbromid (β, γ-Dibrom-β-methylbutan) 962.
Ionobromtrimethyläthylendibromid (2-Methyl-2, 3, 3-tribrombutan) $C_5H_9Br_3$ 849.
Tetramethyläthylendibromid $C_6H_{12}Br_2$ 848.
Trimethyltrimethylenbromid (δ, β-Dibrom-β-methylpentan) $C_6H_{12}Br_2$ 962.
2, 5-Dibromhexan (β, ε-Dibromhexan) $C_6H_{12}Br_2$ 962.
gem-Diäthyltrimethylendibromid (α, γ-Dibrom-γ-äthylpentan) $C_7H_{14}Br_2$ 963.
2, 6-Dimethyl-2, 6-dibromheptan $C_9H_{18}Br_2$ 841.
Allylbromid 1448.

Jodderivate der C_nH_{2n+2}.

Jodalkyle 319.
Jodmethyl CH_3J 845.
Methylenjodid CH_2J_2 809.
Jodoform HCJ_3 190, 845, 2160.
Äthylenjodid $C_2J_2H_4$ 845.
Äthylenbromjodid C_2H_4BrJ 845.
Acetylenjodid 845.
Isopropyljodid C_3H_7J 845, 1251.
Isoamyljodid $C_5H_{11}J$ 860.
d-Amyljodid $C_5H_{11}J$ 861.

Jodderivate der C_nH_{2n}.

Monojodacetylen C_2HJ 846.
Dijodacetylen C_2J_2 328, 846.

Nitrosoverbindungen.

Nitrosoderivate der C_nH_{2n}.

Nitroisobutylchlorid $C_4H_8ClNO_2$ 849.
Nitrosoxime 847.
Bistrimethyläthylennitrosobromid $C_5H_{10}ONBr$ 848.
Trimethyläthylennitrosobromid 847.
Trimethyläthylennitrosobromid $(CH_3)_2CBr . CH(CH_3) . NO$ 848.
Trimethyläthylenisonitrosobromid $(CH_3)_2CBr . C(CH_3) : NOH$ 848.
Methyl-2-dichlor-2, 3-nitroso-3-butan $(CH_3)_2 . CCl . CCl . (CH_3) . N : O$ 848.
Methyl-2-dichlor-2, 3-nitroso-3-butan (Chlornitrosoäthylchlorisopropyl) $C_5H_9ONCl_2$ 848.
Polytrimethylnitrosoäthylen $[(CH_3)_2C : C(CH_3) . NO]$ 848.
Tetramethyläthylennitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2, 3-dimethylbutan) $(CH_3)_2CBr . C(CH_3)_2N : O$ 848.
Pernitrosoverbindungen 846.

Nitroverbindungen.

Nitroverbindungen der C_nH_{2n+2}.

Nitrokohlenwasserstoffe 1169.
Brompikrin $CBr_3(NO_2)$ 1440.

Methyltertiärbutyldinitromethan $C_6H_9N_2O_4$ 1104.
Dinitrononan. Kalisalz $C_9H_{17}KN_2O_4$ 926.
Nitroprodd. aus Petroleum 828.

Alkohole.

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Alkohole 1196.
Einwertiger Alkohol 854.
Primäre Alkohole 849, 850, 851, 853.
Sekundäre Alkohole 853.
Tertiäre Alkohole 852, 853.
Methylalkohol CH_4O 42, 225, 318, 854, 855, 856, 857.
Magnesiummethylat $Mg(OCH_3)_2$ 1336.
Chlormethylalkohol CH_3OCl 1090.
Äthylalkohol C_2H_6O 36, 42, 50, 65, 100, 138, 318, 328, 820, 821, 852, 853, 854, 855, 857, 858, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883.
Magnesiumäthylat 1336.
HJ-Verb. des Äthylalkohols 806.
Alkoholate 855.
Propylalkohol. HJ-, HBr- und HCl-Verbb. 806.
Isopropylalkohol C_3H_8O 858.
Trichlorisopropylalkohol, 1, 1, 1-Trichlorisopropanol (Isopral) $C_3H_5Cl_3O$ 858, 859.
Dimethyläthylalkohol 853.
β-Chloralkohol C_4H_7OCl 835.
β-Bromalkohol $C_4H_6Br(OH)$ 836.
Tertiärer Butylalkohol 1275.
Sekundärbutylcarbinol 851.
Amylalkohol $C_5H_{12}O$ 854, 860, 1756, 2121.
Trimethyläthylalkohol 1251.
Isoamylalkohol $C_5H_{12}O$ 859, 860, 919, 1756.
n-Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ 850.
Caprylalkohol 1712.
2-Methylpentanol-5 934.
Isobutyläthylalkohol 934.
Methyldiäthylcarbinol $C_6H_{14}O$ 1252.
Methyläthylpropylalkohol 934.
Dimethylisopropylcarbinol $C_6H_{14}O$ 861.
Äthyldimethyläthylalkohol (2, 2-Dimethylbutan-ol-1) $C_6H_{14}O$ 850.
Caprylalkohol (Octanol-2) $C_8H_{18}O$ 853, 934.
n-Nonylalkohol $C_9H_{20}O$ 850.
Methylhexyläthylalkohol (2-Methyloctanol-1) $C_9H_{20}O$ 850.
Methyläthylisoamylcarbinol $C_9H_{20}O$ 852.
Äthylhexylcarbinol $C_9H_{20}O$ 852.
2, 6-Dimethyloctanol $C_{10}H_{22}O$ 853.
Diisobutyläthylalkohol 977.
2, 7-Dimethyloctanol-9 $(CH_3)_2CH(CH_2)_2 . CH(CH_3) . CH_2 . CH_2OH$ 919.
3-Methylnonanol 919.
Diäthylisoamylcarbinol 852.
Isobutyldiisoamylcarbinol 852.
Tetrahydrogeraniol 919.
Dihydrocitronellol 919.
Dihydrorhodinol 919.

Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylalkohol C_3H_6O 138.
Isobutenol C_4H_7OH 835.
Primärer Dimethyl-α-chlorallylalkohol C_5H_9OCl 840.
Tertiärer Dimethyl-α-chlorallylalkohol C_5H_9OCl 840.
Allyläthylalkohol (Penten-1-ol-5) 934.
Allylmethyläthylcarbinol 867.
Dimethylpentenol $C_7H_{14}O$ 1114.
Methylheptenol 934.
Allylmethylpropylcarbinol 867.
Allylmethylisobutylcarbinol $C_9H_{18}O$ 861, 862.
Allylmethyl-n-butylcarbinol 867.
Allylmethyltertiärbutylcarbinol 867.
2, 6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6) $C_9H_{18}O$ 841.
Dihydrocamphorylalkohol $C_9H_{18}O$ 1727.
Rhodinol $C_{10}H_{20}O$ 862.
Campholalkohol $C_{10}H_{20}O$ 850.
Undecylenalkohol $C_{11}H_{22}O$ 919.
Oleïnalkohol $C_{18}H_{36}O$ 919.

Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

Pinocamphorylalkohol $C_9H_{16}O$ 1728.
2, 6-Dimethylheptadiën-(2, 5)-diozonid $C_9H_{16}O_6$ 841, 842.
Nerol $C_{10}H_{18}O(C_{10}H_{16}O)$ 863, 1769.
Geraniol $C_{10}H_{18}O$ 1766, 1767, 1769.
Linalool $C_{10}H_{18}O$ 1755, 1756, 1757, 1759, 1769.
2, 4, 6-Trimethylheptadiën-(2, 5)-ol-(4) $C_{10}H_{18}O$ 1114.
α-Äthylgeraniol $C_{12}H_{22}O$ 863.
Chaulmoogrylalkohol $C_{18}H_{34}O$ 1065.

Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Glycole $C_nH_{2n+2}O_2$.

Glycole 863.
Isopropylglycol 893.
α-Isobutylenglycol $C_4H_{10}O_2$ 835, 837.
Amylglycol $C_5H_{12}O_2$ 1252.
Pentamethylenglycol $C_5H_{12}O_2$ 866.
Pentan-2, 4-diol $C_5H_{12}O_2$ 865.
Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol $C_5H_{12}O_2$ 1098.

-Dimethyldichlorglycol $C_5H_{10}OCl_2$ 840.
.tertiäres γ-Tetramethylbutylenglycol $C_6H_{14}O_2$ 837, 838.
2-Dimethylbutandiol-1,4 $C_6H_{14}O_2$ 977.
exandiol-1,6 977.
2-Dimethylpentandiol-1,5 $C_7H_{16}O_2$ 977.
Dimethylpentandiol-5 977.
əntan-2,4-dimethyl-2,4-diol $C_7H_{16}O_2$ 865.
Methylhexandiol-1,6 $C_7H_{16}O_2$ 977.
ctandiol-1,8 $C_8H_{18}O_2$ 977.
nneamethylenglycol (Nonan-1,9-diol) $C_9H_{20}O_2$ 851.
ekandiol-1,10 $C_{10}H_{22}O_2$ 977.
iisobutyltrimethylenglycol $C_{11}H_{24}O_2$ 977.

Glycole $C_nH_{2n}O_2$.

.cetol $C_3H_6O_2$ 864, 1102, 1252.
.cetolester 908.
.cetolmethyläther $C_4H_8O_2$ 1101, 1102.
.cetolmethyläther $C_8H_{16}O_4$ 1102.
.cetoläthyläther (Semicarbazon $C_6H_{13}N_3O_2$) 864.
is-Acetolmethylalkoholat 864.
)iacetoläther 865.

\lkohole mit drei und mehr Atomen Sauerstoff.

ilycerin $C_3H_8O_3$ 863, 867, 868, 874, 1015, 1019, 1026, 1209, 2102, 2103, 2121.
ilyceride 1025, 1050.
lannit $C_6H_{14}O_6$ 85, 810, 1127.
)ulcit $C_6H_{14}O_6$ 85, 868.
)ulcid 868.
iorbierit (Octit) $C_6H_{14}O_6$ (δ-Idit) 869.

Äther der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

Chlormethylalkyläther 887.
Chlormethyläther C_2H_5OCl 887, 1090.
Symm. Dichlormethyläther $C_2H_4Cl_2O$ 886, 887, 888.
Dichlormethyläther $C_2H_4OCl_2$ 1090, 1092.
Bromäther $BrCH_2OCH_2.Br$ 886.
Chlormethyläthyläther 888.
Äthyläther $C_4H_{10}O$ 268, 318, 806, 808, 886.
HJ- und $AlCl_3$-Verbb. des Äthyläthers 806.
Methylisopropyläther $C_4H_{10}O$ 884.
Dichlormethoxylpropylen $C_4H_6Cl_2O$ 859.
Methyltertiärbutyläther $C_5H_{12}O$ 884.
Dichloroxäthylpropylen $C_5H_8Cl_2O$ 859.
Propyläther $C_6H_{14}O$ 886.
Isopropyläther $C_6H_{14}O$ 858.
Äthyltertiärbutyläther $C_6H_{14}O$ 884.
Dichloroxypropylpropylen $C_6H_{10}Cl_2O$ 859.
Äthylisobutenyläther $C_6H_{12}O$ 834.
Isopropyltertiärbutyläther $C_7H_{16}O$ 884.
Äthylisoamyläther 832.
Amylpropyläther $C_8H_{18}O$ 885.
2-Amyl-2-methoxyäthylen $C_8H_{16}O$ 928, 930.
2-Hexyl-2-methoxyäthylen 930.
Tetramethylenjodamylin $C_9H_{19}JO$ 885.
Tetramethylenbromamylin $C_9H_{19}BrO$ 885.
Methyloctyloxyd 850.
2-Amyl-2-äthoxyäthylen $C_9H_{18}O$ 928, 930.
2-Hexyl-2-methoxyäthylen $C_9H_{18}O$ 928.
2-Amyl-2-propoxyäthylen $C_{10}H_{20}O$ 928, 930.
Amyläther $C_{10}H_{22}O$ 886.
Linalylallyläther $C_{13}H_{22}O$ 145.
Methylpropargyloxyd C_4H_6O 1101.

Äther der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Ätheroxyde der α-Glycole 1082.
Monoäthylin des Trimethylenglycols 933.
α-Isobutylenoxyd 837.
Äthoxy-1-methyl-2-propanol-2 (Dimethyläthoxymethylcarbinol) $C_6H_{14}O_2$ 1082.
Trimethylpentandioloxyd 934.
Äthoxymethen-3-pentanol-3 (Diäthyläthoxymethylcarbinol) $C_8H_{18}O_2$ 1082.
Äthoxymethen-4-heptanol-4 (Dipropyläthoxymethylcarbinol) $C_{10}H_{22}O_2$ 1082.
Äthoxymethen-4-dimethyl-2,6-heptanol-4 (Diisobutyläthoxymethylcarbinol) 1082.
Äthoxymethen-5-dimethyl-2,8-nonanol-5 (Diisoamyläthoxymethylcarbinol) 1082.

Äther mit zwei Atomen Sauerstoff.

Butandioldimethyläther $C_6H_{14}O_2$ 885.
Oxoctenol $C_8H_{16}O_2$ 888.
Dimethyläther des Octylenglycols 837.
Butandioldiamyläther $C_{14}H_{30}O_2$ 885.
Pentamethylendiamylin $C_{15}H_{30}O_2$ 866.
Pentandiol-1,5-diamyläther 885.
Hexandiol-2,5-diamyläther 885.
Dioxymethyldimethylenäther 886.
Dioxyäthyldimethylenäther $C_6H_{14}O_2$ 885, 886.

Äther der Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

Epichlorhydrin 1252, 1579.
Epijodhydrin 864.
Glycerinchlorjodhydrin 1252.
Methylglycid $C_4H_8O_2$ 1101.
Glycerinoxymethylchlorhydrin $C_4H_{10}O_2Cl$ 1101.
Glycerinoxyäthylchlorhydrin 1101.
Diglycidäther $C_6H_{12}O_3$ 864.
bis-Dioxypropyloxyd $C_6H_{14}O_5$ 864.

Ester der einbasischen anorganischen Säuren.

Nitrate.

Trichlorisopropylnitrat 859.
Glycidnitrat 864.
Nitroglycerin 868, 1165.
Cordit 868.
Dynamit 868, 1165.
Gelatinedynamit 1165.

Ester mehrbasischer anorganischer Säuren.

Sulfate.

Dimethylsulfat 889, 902.
Ba-Amylsulfate 860.
Chlorsulfonsäureäthylester 890.
Methylthioschwefelsaures Na 889.

Phosphate.

Monoalkylphosphorsäure 892.
Monoäthylphosphorsäure 892.
Monoallylphosphorsäure 892.
Glycolphosphorsäureester 893.
Monoglycolphosphorsäureester 893.
Diglycolphosphorsäureester 893.
Triglycolphosphorsäureester 893.
Glycerinphosphorsäure 892, 894.
Baryumglycerinophosphat 892.
Calciumglycerinophosphat 892.
Diester der Glycerinphosphorsäure $C_3H_7O_5P$ 893.
Triester der Glycerinphosphorsäure 893.
Phosphorsäureester des Dulcids $C_6H_{10}O_4$ 868.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Mercaptane.

Mercaptan 42.
Amylmercaptan (Amylsulfhydrat) 224, 809.

Sulfide.

Methylsulfid 889.
Methyldisulfid 889.
Äthyldisulfid 224.
Platosemiaminsemiäthylsulfidaminchlorür 800.
Platosemiäthylsulfinsemidiaminchlorür 800.
Amylsulfid 809.

Sulfone.

Dimethylsulfon 889.

Sulfinsäuren.

Alkylsulfinsäuren 895.
Äthylsulfinsäure 896.
Propylsulfinsäure 896.

Sulfonsäuren.

Äthylsulfonsäureäthylester 896.
Äthylendisulfonsäurediäthylester $C_6H_{14}S_2O_6$ 897.
Äthylendisulfosaures Ammonium 897.
Äthylidendisulfosäurediäthylester $C_6H_{14}O_6S_2$ 897.
Äthylidendisulfosaures Ammonium 897.
Trimethylendisulfosäurediäthylester $C_9H_{16}S_2O_6$ 897.
Trimethylendisulfosaures Ammonium 897.
Propantrisulfonsäure 897.

Säuren.

Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

Fettsäuren 900, 908, 910, 1025, 102[illegible] 1061.
Seifen 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078.
Fettsäureglyceride 1011.
Fettsäureester 1024.
Ameisensäure CH_2O_2 334, 820, 91[illegible] 934, 1087, 1102, 1265, 1810.
Ameisensaures Ca 910.
Ameisensaures Sr $(HCOO)_2Sr$ 910.
Ameisensaures Ba $(HCOO)_2Ba$ 910.
Cuproformiat $Cu_2(OCOH)_2 \cdot 4NH_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 772.
Ferridiformylchlorid $Fe(HCO_2)_2Cl$ 69[illegible]
Essigsäure $C_2H_4O_2$ 42, 51, 76, 97, 26[illegible] 261, 272, 292, 910, 911, 1012, 10[illegible] 1102, 1158, 1762.
Acetate 909.
Essigsaure Alkalien 900.
Essigsaurer Kalk 912.

erylliumacetat 633.
ithiumacetat 620.
'erridiacetobromid $Fe(C_2H_3O_2)_2Br$ 698.
'erridiacetochlorid $Fe(C_2H_3O_2)_2Cl$ 698.
leiacetat 757, 758.
'erb. $C_2H_4O_2 . 4 AlCl_3$ der Essigsäure 806.
Iethylacetat 320.
thylacetat 42, 320.
'richlorisopropylacetat 858.
lycolbromacetin 959.
ibromisobutenylessigester $C_4H_7Br_2(C_2H_3O_2)$ 834.
Ionoacetin des Amylglycols 1252.
ssigsäureacetolester 909.
'entamethylendiacetin $CH_3.COO.(CH_2)_5.OOC.CH_3$ 866.
, β-Dichlormonoacetin 894.
-Monojoddiacetin 894.
-Monochlordiacetin 893.
, α-Dichlormonoacetin 893.
-Monobromdiacetin $C_7H_{11}O_4Br$ 893.
, α-Dibrommonoacetin $C_5H_8O_3Br_2$ 893.
'riacetin 893.
-Bromester $C_3H_6Br(C_2H_3O_2)$ der Essigsäure 836.
'hioessigsäure 97, 224.
'ropionsäure $C_3H_6O_2$ 1012, 1836.
ropionsaures Kalium 900.
'ranylkaliumpropionat 271.
'ranylammoniumpropionat 271.
-Buttersäure 918, 1012, 1756, 1868.
'ranylkaliumbutyrat 271.
leitetra-n-butyrat 909.
uttersäureäthylester 321, 334.
uttersäureacetolester $C_7H_{12}O_3$ 909.
sobuttersäure 1943.
leitetraisobutyrat 909.
-Valeriansäure 918.
'ranylkaliumvalerianat 271.
ktive Valeriansäure [α] 860.
'aleriansäure (Methyläthylessigsäure) 915, 916.
-Bromisovalerylbromid 1283, 1284.
ivalinsäure $C_5H_{10}O_2$ 1251.
-Capronsäure 809, 918.
apronsäureäthylester 966.
apronsäureacetolester 909.
thyldimethylessigsäure 1251.
thyldimethylessigester 850.
Iethylhexylessigsäure 850.
aprylsäure $C_8H_{16}O_2$ 1762.
'onylsäure $C_9H_{18}O_2$ 926.
elargonsäure 978.
aprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ 1762.
ecylsäureacetolester 909.
iisobutylessigsäure 977.
iisoamylessigsäure 1083.
Iyristinsäureacetolester $C_{17}H_{32}O_3$ 909.
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ 925, 1759.
Bleitetrapalmitinat $Pb(C_{16}H_{31}O_2)_4$ 910.
Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ 942.
Heptadecylsäure $C_{17}H_{34}O_2$ 1011.
Stearinsäure 917, 918.
Bleitetrastearinat $Pb(C_{18}H_{35}O_2)_4$ 910.
Amylstearinat 1012.
Stearin 1012.
β-Heptadecylstearin $C_{56}H_{108}O_6$ 1011.
α-Palmitodistearin 1011.
β-Palmitodistearin $C_{55}H_{106}O_6$ 1011.
α-Distearin $C_{39}H_{76}O_5$ 1011.
β-Distearin $C_{39}H_{76}O_5$ 1011.
Rhodinsäure 862.
Rhodinsäureäthylester 862.

Fettsäureanhydride.

Nitrosylformiat 909.
Essigsäureanhydrid 898.
Nitrosylacetat $H_3C.COONO$ 909.
Acetylchlorid 911.
Propionsäureanhydrid 898.
Nitrosylpropionat $H_3C.H_2C.COONO$ 909.

Fettsäureperoxyde.

Acetpersäure $CH_3.COOOH$ 898.
Acetperoxyd 898.

Hydroxamsäuren.

Acethydroxamsäure 899.
Propionhydroxamsäure 899.
Butyrhydroxamsäure 899.
Capronhydroxamsäure 899.

Chlorfettsäuren.

Chlorameisensäureester 1452.
Chloracethydroxamsäure $C_2H_4O_2ClN$ 899.
Dichloressigsäure 293.
Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2$ 222, 293, 303, 304.
β-Chlorpropionsäureester 1239.
Trichlorbuttersäure 293.

Bromfettsäuren.

α-Bromfettsäuren 1083.
Tribromessigsäure 303, 304.
β-Brombuttersäure $CH_3.CHBr.CH_2.COOH$ 915.
Bromisobuttersäureester 932, 938.
Brompivalinsäure $C_5H_9BrO_2$ 917.
Dibromid der Äthylisocrotonsäure $C_6H_{10}O_2Br_2$ 905.
α-Brommethyläthylessigester $C_7H_{13}BrO_2$ 941.
α, δ-Dibromvaleriansäure $C_5H_8Br_2O_2$ 1886.
α, δ-Dibromvalerylchlorid $C_5H_7Br_2OCl$ 1886.
α-Bromcapronsäureester 928.
γ-Bromisocapronsäureäthylester $C_8H_{15}BrO_2$ 942.
α-Brompelargonsäure 1084.
α-Monobrommargarinsäure $C_{17}H_{33}O_2Br$ 942.

α-Bromstearinsäure 925, 942.
Dibromid der 2,3-Ölsäure (2,3-Bibromstearinsäure) $C_{18}H_{34}O_2Br_2$ 925.
Bibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O$ 926.

Jodfettsäuren.

Jodessigsäureäthylester 845.
Chlorjodessigsäureäthylester 980.
Jodpropionsäure 1010.
β-Jodpropionsäureester 931, 1010.
α-Jodstearinsäure $CH_3(CH_2)_{15}.CHJ.COOH$ 925.
Jodbehensäure $C_{22}H_{43}JO_2$ 926.

Nitrofettsäuren.

Isonitrosoessigester $CH(NOH)CO_2C_2H_5$ 912.
Nitroessigsäure 912.
Isonitrosoessigsäuremethylester $C_3H_5NO_3$ 912.
Isonitrosoessigsäureisobutylester $C_6H_{11}NO_3$ 912.
Nitrosoessigester 912.
Oximidonitroessigester $C(NOH)(NO_2)CO_2C_2H_5$ 913.
Bisanhydronitroessigester $[C(NO)CO_2C_2H_5]$ 913.
Bisanhydronitroessigsäureisobutylester $(C_6H_9NO_3)_2$ 913.
Mononitroessigsäureäthylester $CH_2(NO_2)CO_2C_2H_5$ 913, 914.
Bisanhydronitroessigester $(CNO.CO_2C_2H_5)_2$ 914.
Nitroessigsäuremethylester $C_3H_5NO_4$ 914.
Nitroessigsäureisobutylester $C_6H_{11}NO_4$ 914.
Bromnitroessigsäuremethylester 980.
α-Nitrobuttersäureester $C_6H_{11}NO_4$ 978.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Ungesättigte Säuren 918, 919, 920.
Acrylsäure $C_3H_4O_2$ 899, 1002.
Acrylsäuremethylester 920.
Acrylsäureäthylester 931.
Crotonsäure $C_4H_6O_2$ 915, 918.
α-Crotonsäure 921.
β-Crotonsäure 921.
Vinylessigsäure 918.
Isocrotonsäure 921.
γ-Substituierte Crotonsäuren 921.
Pentensäuren 918, 923.
α, β-Pentensäure 918.
β, γ-Pentensäure 918, 923.
γ, δ-Pentensäure 918.
Dimethylacrylsäureester 919.
Brompentensäure $C_5H_7BrO_2$ 994.
Hexensäuren 918, 923.
α, β-Hexensäure 918, 923, 1084.
β, γ-Hexensäure 918, 1084.
γ, δ-Hexensäure 918, 923.
δ, ε-Hexensäure 918, 923.
Äthylcrotonsäure 904.
Äthylisocrotonsäure 904.
Dimethylisocrotonsäure 924.
γ-Methylallylessigsäure $C_6H_{10}O_2$ 942.
γ-Methylallylessigsäureäthylester 942.
α-Methyl-α, β-pentensäure (Methyläthylacrylsäure) 918, 922.
α-Methyl-β, γ-pentensäure 918, 922.
α-Methyl-γ, δ-pentensäure 918.
Pyroterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ 924.
Vinyldimethylessigsäure $C_6H_{10}O_2$ 924.
γ-Bromdimethylpentamethylencarbonsäure 932.
Crotonyldimethylessigsäure $C_7H_{12}O_2$ 1001.
β, γ-Isoctensäure $C_8H_{14}O_2$ 996.
Bromisoctensäure $C_8H_{13}BrO_2$ 995.
α, β-Nonylensäure 1084.
Hydroxylauronsäure $C_9H_{16}O_2$ 1738.
Dihydrocampholytische Säure 1738.
γ-Bromtrimethylpentamethylencarbonsäure $C_9H_{15}BrO_2$ 932.
β-Isohexylcrotonsäureester $C_{12}H_{22}O_2$ 919.
β, β-Methylhexylacrylsäureester (β-Hexylcrotonsäureester) $C_{12}H_{22}O_2$ 919.
Undecylensäure 919.
Hydrosorbinsäure 809.
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ 918, 919, 924, 925, 926.
Olivenölsäure 1019.
Amyloleat 1012.
Monooleïn 1012.
Oleïn 1012.
Trioleïn 1012.
Oleodistearin 1012.
$Δ^{α}$-Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Äthylester 925.
2,3-Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ 924, 925.
Äthylester der 2,3-Ölsäure $C_{20}H_{38}O_2$ 925.
Isoölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ 924, 925.
Leinsäureäthyläther $C_{20}H_{36}O_2$ 1066.
Dihydrochaulmoograsäure $C_{18}H_{34}O_2$ 1065.
Dihydrochaulmoograsäuremethylester $C_{19}H_{36}O_2$ 1065.
Bromdihydrochaulmoograsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ 1065.
Dibromdihydrochaulmoograsäureäthylester $C_{20}H_{36}O_2Br_2$ 1065.
Fettoleïne 1063.
Gynocardiasäure $C_{21}H_{40}O_2$ 1064, 1067.
Isoerucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ 926.
Elaeomargarinsäure 933.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Acetylensäureester 926, 928.
Amylpropiolsäurepropylester $C_{11}H_{18}O_2$ 929, 1578.
Dimethylcyklopentencarbonsäure $C_8H_{12}O_2$ 932.
Isolauronsäure $C_9H_{14}O_2$ 1738, 1739.

'ampholytsäure $C_9H_{14}O_2$ 931, 932, 738.
'ampholytsäure (Isolauronolsäure) $C_9H_{14}O_2$ 931, 932.
ıre $C_{10}H_{16}O_2$ 1758.
'ampholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ 931.
ampholensaures Äthyl $C_{10}H_{15}O_2C_2H_5$ 1716.
aulmoograsäure $C_{18}H_{32}O_2$ 1064, 1065, 1066.
aulmoograsäuremethylester $C_{17}H_{31}CO_2CH_3$ 1065.
aulmoograsäureäthylester $C_{20}H_{36}O_2$ 1065.
aulmoograsäurechaulmoogrylester $C_{36}H_{64}O_2$ 1065.
henolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ 926.
ure $C_{10}H_{14}O_2$ 1767.

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$.

ohlensäure 883, 934, 2148.
:hwefelkohlenstoff 42, 555.
ette Oxysäuren 901.
Oxycarbonsäuren 942, 1083.
lycolsäure 820, 943.
cetylglycolsäure 935.
hioglycolsäure $HSCH_2.COOH$. Salze 353.
ilchsäuren 1012, 1102.
ärungsmilchsäure 935.
·Milchsäure 936.
Milchsäure 936.
ntimondoppellactate 527.
lkaliantimonlactate 937.
rdalkaliantimonlactate 937.
[ilchsäurenitrat 937.
.cetylmilchsäure 936.
.cetylgärungsmilchsäure 936.
.cetylmilchsäurechlorid $CH_3CH(O.COCH_3)COCl$ 937.
-Nitromilchsäure (α-Oxy-β-nitropropionsäure) 1871.
-Thiomilchsäure 2085.
-Oxypropionsäure 899.
-Oxypropionsäureester 1239.
-Äthoxypropionsäureester 933.
-Oxybuttersäurenitrat $CH_3.CH_2.CH(ONO_2).CO_2H$ 937.
-Oxybuttersäureäthylester 1239.
-Oxybuttersäurenitrat $CH_3.CH(ONO_2).CH_2.CO_2H$ 937.
-Oxybuttersäureäthylester 1239.
-Butyrolacton 1239.
)xyisobuttersäurenitrat $(CH_3)_2:C(ONO_2).CO_2H$ 938.
-Oxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_3$ 994.
, α-Dimethylhydracrylsäure (Oxypivalinsäure) $C_5H_{10}O_3$ 938, 939, 940, 1098.
Oxypivalinsäureester des Propan-2,2-dimethyl-1,3-diols $C_{10}H_{20}O_4$ 1098.
Acetoxypivalinsäure $C_7H_{12}O_4$ 939.
Acetoxypivalinsäuremethylester $C_8H_{14}O_4$ 939.
Acetoxypivalinsäureäthylester 939.
Äthoxypivalinsäure $C_7H_{14}O_3$ 940.
Äthoxypivalinsäureester $C_9H_{18}O_3$ 939, 940.
Oxypivalyloxypivalinsäureester $C_{12}H_{22}O_5$ 940.
Hemipolylactid 940.
Phosphodioxypivalinsäure $PO[OCH_2.C(CH_3)_2COOH]_2OH$ 917.
δ-Valerolacton 1187.
α, α-Dimethylbutyrolacton 977.
2, 2-Dimethylbutyrolacton $C_6H_{10}O_2$ 984.
α-Äthyl-β-oxybuttersäure 905.
α-Oxycapronsäure 1084.
Lactid der Oxycapronsäure 1084.
Isocaprolacton $C_6H_{10}O_2$ 924.
γ-Isocaprolacton $C_6H_{10}O_2$ 942.
α, α-Methyläthylhydracrylsäure 941.
α, α-Methyläthylhydracrylsäureester $C_8H_{16}O_3$ 941.
β-Acetoxy-α, α-methyläthylhydracrylsäureester $C_{10}H_{18}O_4$ 941.
3, 3-Dimethylvalerolacton 984.
2, 2-Dimethylvalerolacton 984.
α-Dimethylvalerolacton 1001.
2-Isopropylbutyrolacton 984.
Lacton der γ-Oxy-α, α, γ-trimethylbuttersäure $C_7H_{12}O_2$ 1001.
Lacton der β-Brom γ-oxy-α, α, γ-trimethylbuttersäure $C_7H_{11}BrO_2$ 1001.
γ-Oxyisocapronsäureäthylester $C_8H_{16}O_3$ 942.
Isoctolacton 996.
β-Methylisobutyläthylenmilchsäure 862.
α-Oxypelargonsäure 1084.
Lactid der Oxypelargonsäure 1084.
β, β-Methylhexyl-β-oxypropionsäureester $C_6H_{13}.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2.C_2H_5$ 919, 933.
β-Methylisohexyloxypropionsäureester 919.
α-Oxymargarinsäure $C_{17}H_{34}O_3$ 943.
α-Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ 925, 942.
Stearolacton 926.
α-Oxystearinsäurelactid $C_{36}H_{68}O_4$ 942.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ 954, 955, 1454, 1531, 1674, 2085.
Brenztraubensaures Ammonium 954.
Isonitrosopropionsäuremethylester (Oximidobrenztraubensäuremethylester) $C_4H_7NO_3$ 948.
α-Oximidopropionsäuremethylester $C_4H_7NO_3$ 949.

β-Aldehydopropionsäure $C_4H_6O_3$ 1893.
Aldehydopropionsäuremethylester 1894.
α-Ketobuttersäureester $C_6H_{10}O_3$ 951.
α-Oximidobuttersäure $C_4H_7NO_3$ 949.
α-Oximidobuttersäureäthylester $C_6H_{11}NO_3$ 949.
Methylbrenztraubensäure 993.
Acetessigester $C_4H_6O_3$ 45, 138, 956, 957, 959, 1117, 1118, 1191, 1351, 1463, 1633, 1640.
Natriumacetessigester 961.
Nitrosoacetessigester $C_6H_9NO_4$ 912, 1240.
Isonitrosoacetessigsäureäthylester 123.
γ-Chloracetessigester $C_6H_9O_3Cl$ 957.
γ-Acetylbuttersäure $C_6H_{10}O_3$ 1729.
C-Isocaproylacetessigester $C_{11}H_{20}O_4$ 967.
Oxycrotonsäurelacton $C_4H_4O_2$ 921, 922.
β-Äthoxycrotonsäureester $C_8H_{14}O_3$ 933, 1117.
Äthylbrenztraubensäure $C_5H_8O_3$ 994.
α-Ketovaleriansäureester $C_7H_{12}O_3$ 952.
α-Ketovaleriansäureisobutylester $C_9H_{16}O_3$ 950, 952.
α-Oximidovaleriansäure $C_5H_9NO_3$ 950.
α-Oximidovaleriansäureisobutylester $C_9H_{17}NO_3$ 950.
α-Oximidoisovaleriansäure $C_5H_9NO_3$ 949.
α-Oximidoisovaleriansäureäthylester $C_7H_{13}NO_3$ 949.
Methylacetessigsäuremethylester $C_6H_{10}O_3$ 947.
Lävulinsäure $C_5H_8O_3$ 904, 992, 1160, 1779, 2092.
Lävulinsäureäthylester $C_7H_{12}O_3$ 942.
Formylisobuttersäureester $C_7H_{12}O_3$ 945.
Äthylacetessigester 1117.
α-Ketoisocapronsäureester $C_8H_{14}O_3$ 952.
α-Oximidoisocapronsäureäthylester $C_8H_{15}NO_3$ 950.
α-Ketoisocapronsäure. Semicarbazon $C_7H_{13}N_3O_3$ 952.
Butyrylessigester 965.
α-Ketoisoheptylsäure $C_7H_{12}O_3$ 952.
α-Ketoisoheptylsäureester $C_9H_{16}O_3$ 952.
α-Oximidoisoheptylsäure $C_7H_{13}NO_3$ 950.
α-Oximidoisoheptylsäureäthylester $C_9H_{17}NO_3$ 950.
Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ 1232.
Isovalerylessigester 965.
Propylacetessigsäureisobutylester $C_{11}H_{20}O_3$ 950.
Methylbutyrylessigsäuremethylester $C_8H_{14}O_3$ 947.
α-Isobutylacetessigester 934.
Isopropyllävulinsäure 1744.
Isocampholacton $C_9H_{14}O_2$ 1738, 1739.
Caproylessigsäureester $C_{10}H_{18}O_3$ 966.
Isocaproylessigester 966.
Äthylbutyrylessigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_3$ 966.
Isobutyrylisobuttersäureester $C_{10}H_{18}O_3$ 938.
Thujamenthoketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ 1744.
trans-γ-Hydroxydimethylpentamethylencarbonsäure $C_8H_{14}O_3$ 932.
β-Amyl-β-methoxyacrylsäure $C_9H_{16}O_3$ 927.
β-Amyl-β-methoxyacrylsäuremethylester 927, 929.
β-Amyl-β-äthoxyarcylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ 927.
β-Amyl-β-äthoxyacrylsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_3$ 927, 929.
β-Amyl-β-propoxyacrylsäure $C_{11}H_{20}O_3$ 927.
β-Amyl-β-propoxyacrylsäurepropylester $C_{14}H_{26}O_3$ 927, 929.
Isoamylacetessigester $C_{11}H_{20}O_3$ 959.
Propylbutyrylessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_3$ 966.
Isopropylbutyrylessigsäureäthylester 966.
Äthylisovalerylessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_3$ 966.
Methylcaproylessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_3$ 966.
4-Methylisocaproylessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_3$ 967.
α-Campholacton $C_9H_{14}O_2$ 931, 932.
Campholid 984.
γ-cis-Hydroxytrimethylpentamethylencarbonsäure 932.
β-Hexyl-β-methoxyacrylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ 927.
β-Hexyl-β-methoxyacrylsäuremethylester $C_{11}H_{20}O_3$ 927, 929.
Sekundärcaprylacetessigester 966.
β-Hydroxyäthyldihydrogeraniat 934.
Ketocampholensäureester 1718.
Campholenlacton 1718.
Methylhexylbrenztraubensäure $C_{10}H_{18}O_3$ 952.
Methylhexylbrenztraubensäureester $C_{12}H_{22}O_3$ 952.
Oxim des Methylhexylpyrotraubensäureesters $C_{12}H_{23}NO_3$ 950.
Dimethylacetal des Amylpropiolsäuremethylesters $C_{11}H_{22}O_4$ 1578.
Diäthylacetal des Amylpropiolsäureäthylesters 1578.
Dipropylacetal des Amylpropiolsäurepropylesters 1578.
Äthylcaproylessigsäureäthylester $C_{12}H_{22}O_3$ 966.
Sekundäroctylacetessigester $C_{14}H_{26}O_3$ 959.
Sekundärcaprylbutyrylessigsäureäthylester $C_{16}H_{25}O_3$ 966.
Sekundärcaprylcaproylessigsäureäthylester $C_{18}H_{34}O_3$ 966.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

Iucobromsäureester $C_4HO_2Br.R$ 1571, 1871.
Iucobromsäurepseudomethylester 1571.
ulfoacetacrylsäure $C_5H_5O_3.SO_3H$ 1874.
orbinsäure $C_6H_8O_2$ 809, 1119, 1188.
thylidenacetessigester 803.
thylidenacetessigesterhydrosulfosäure 803.
alactenpropionsäure $C_8H_{12}O_3$ 1000.
-Keto-β,β-dimethylpentamethylen-α-carbonsäure $C_8H_{12}O_3$ 931, 932.
etoximdimethylpentamethylencarbonsäure. Semicarbazon $C_9H_{15}N_3O_3$ 982.
, β-Dimethylcyklopentanoncarbonsäuremethylester 985.
, β-Dimethylcyklopentanoncarbonsäureäthylester 985.
-Allylacetessigester 934.
-Methyl-α-äthylcyklopentanoncarbonsäureäthylester 986.
-Methyl-α-äthylcyklopentanoncarbonsäuremethylester 986.
-Methyl-α-propylcyklopentanoncarbonsäuremethylester 986.
-Methyl-α-propylcyklopentanoncarbonsäureäthylester 986.
-Methyl-α-isobutylcyklopentanoncarbonsäureäthylester 986.
inonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ 1728.
amphenylsäure $C_{10}H_{16}O_3$ 1749.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

-Methyl-α-allylcyklopentanoncarbonsäuremethylester 985.
Methyl-α-allylcyklopentanoncarbonsäureäthylester 985.

Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Acetalsäureester $RC(OR)_2.CH_2.CO_2R$ 928.
lyoxylsäure 913, 943, 944.
lyoxylsäuremethylester 944.
lyoxylsäurebutylester $CHO.COOC_4H_9$ 913.
lycerinsäuredinitrat 937.
Glycerinsäure 974.
Glycerinsäure 974.
β-Dioxypropionsäureäthylester 1239.
β-Dioxybuttersäure (β-Methylglycerinsäure) 974.
γ-Dioxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_4$ 903, 1579.
Oxyvalerolacton $C_5H_8O_3$ 903.
γ, γ-Diäthoxyvaleriansäurepropylester $C_{12}H_{24}O_4$ 933.
α, γ-Isodioxyvaleriansäure 904.
Isooxyvalerolacton 903.
Isohexerinsäure $C_6H_{12}O_4$ 905.
α, β-Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$ 925.
Dioxystearinsäure 933.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Zweibasische Fettsäuren 901.
Ester der zweibasischen Säuren 976.
Anhydride zweibasischer Säuren 976.
Oxalsäure $C_2H_2O_4$ 213, 272, 312, 944, 1212, 1367, 1416.
Oxalate 977.
Natriumoxalat 977.
Kaliumtetroxalat 374.
Calciumoxalat CaC_2O_4 642, 977.
Baryumoxalat 977.
Oxalesterchlorid $C_4H_5O_3Cl$ 1197.
Kaliumborooxalat $K(BO_2)(C_2O_4)_2 + 3H_2O$ 723.
Chromoxalsäure $H_5Cr_4(C_2O_4)_6.(OH)_5 + 4H_2O$ 723.
Wolframoxalat 730.
Oxalsäurediäthylester. Verb. $C_6H_{10}O_4.AlCl_3$ 806.
Malonsäure $C_3H_4O_4$ 977, 1203, 1368, 1430.
Malonsäureester 1190, 1191, 1337, 1647.
Chrommalonsäure $H_5Cr_4(C_3H_2O_4)_6(OH)_5 + 6H_2O$ 723.
Malonsäurediäthylester. Verb. $C_7H_{12}O_4.AlCl_3$ 806.
Monochlormalonestersaures Kalium $COOC_2H_5.CHCl.COOK$ 914.
Bromnitromalonsäuremethylester 979.
Bromnitromalonsäuredimethylester $C_5H_6BrNO_6$ 979.
Bromnitromalonsäurediäthylester $C_7H_{10}BrNO_6$ 980.
Nitromalonsäureester 980.
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ 272, 980, 981, 983, 996, 1000, 1368, 1779, 1880.
Bernsteinsäuremonomethylester $C_4H_5O_4$ 983.
Bernsteinsäureanhydrid 898, 1517.
Succinperoxyd 898, 899.
Saures Succinperoxyd $COOH.CH_2.CH_2.COO.COO.CH_2.CH_2.COOH$ 898.
Succinmonopersäure $COOH.CH_2.CH_2.CO_2OH$ 898.
Gemischtes Peroxyd der Bernstein- und Glutarsäure $COOH.CH_2.CH_2.COO.COO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ 899.
Monobrombernsteinsäure 981, 982.
Brombernsteinsäureester 982.
Dibrombernsteinsäure 982.
Dibrombernsteinsäureester 982, 983.

Brenzweinsäure $C_3H_6(COOH)_2$ 1454, 1639.
Glutarsäure $C_5H_8O_4$ 975, 981, 984, 1265.
Glutarsäureanhydrid 899.
Saures Glutarperoxyd $COOH.(CH_2)_3COO.COO.(CH_2)_3COOH$ 899.
Dimethylmalonsäureäthyloxypivalinsäureester $C_{14}H_{24}O_6$ 945.
Nitroäthylmalonsäureester $C_9H_{15}NO_6$ 978.
Monomethylbernsteinsäureanhydrid 983.
Monomethylbernsteinsäuremonomethylester $C_6H_{10}O_4$ 983.
Monomethylbernsteinsäuredimethylester 983.
Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ 898, 975, 980, 981.
2, 5-Dibromadipinsäuren 1007.
Methyläthylmalonsäure 915, 941.
cis-s-Dimethylbernsteinsäuremonomethylester $C_7H_{12}O_4$ 983.
trans-s-Dimethylbernsteinsäuremonomethylester $C_7H_{12}O_4$ 983.
as-Dimethylbernsteinsäuremonomethylester $C_7H_{12}O_4$ 983.
Dimethylester der as-Dimethylbernsteinsäure 983.
γ-Acetoxy-α-acetylbuttersäuremethylester $C_9H_{14}O_5$ 960.
γ-Acetoxy-α-acetylbuttersäureäthylester $C_{10}H_{16}O_5$ 960.
Pimelinsäure 867, 875, 986.
Trimethylbernsteinsäuremonomethylester $C_8H_{14}O_4$ 983.
Anhydrid des Trimethylbernsteinsäuremonomethylesters 983.
α, α-Dimethylglutarsäure $C_7H_{12}O_4$ 984.
α-Methyladipinsäure 1639.
β-Methyladipinsäuren 985, 1639.
Korksäure 899, 975.
Isoamylmalonsäure $C_8H_{14}O_4$ 978.
Diäthylisobernsteinsäure $C_8H_{16}O_4$ 978.
Diäthylisobernsteinsäureester $C_{12}H_{22}O_4$ 978.
Tetramethylbernsteinsäureester 938.
Tetramethylbernsteinsäuremonomethylester $C_7H_{12}O_4$ 983.
Methylpropylbernsteinsäure 1883.
cis-β, γ-Dibrom-α, α, γ-trimethylglutarsäure $C_8H_{12}Br_2O_4$ 1001.
α, α-Dimethyladipinsäure 984, 985.
β, β-Dimethyladipinsäure $C_8H_{14}O_4$ 985, 986.
α-Isopropylglutarsäure $C_8H_{14}O_4$ 1725.
Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ 933, 971, 975.
β-Methyl-α-äthyladipinsäure 986.
Dihydrocamphersäure $C_{10}H_{18}O_4$ 1725.
α-Methyl-α-isopropyladipinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ 1725.
Chlorid der α-Methyl-α-isopropyladipinsäure $C_{10}H_{16}O_2Cl_2$ 1725.
Anhydrid der α-Methyl-α-isopropyladipinsäure $C_{10}H_{16}O_3$ 1725.
Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ 975, 1368.
n-Heptylmalonsäure $C_{10}H_{18}O_4$ 978.
β-Methyl-α-propyladipinsäure 986.
Brassylsäure $CO_2H.(CH_2)_{11}.CO_2H$ 9..
Dihydroxydihydrochaulmoograsäure $C_{18}H_{34}O_4$ 1065.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Halbaldehyd der Mesoxalsäure $C_3H_2O_4$ 967.
Maleïnsäure 138, 1000.
Brommaleïnsäureester 983.
Nitromaleïnsäure 1871.
Fumarsäure 138, 1000.
Fumarsäurediäthylester 982.
Sulfofumarsäure 1874.
Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure $C_5H_6O_4$ 1564.
Diketobuttersäureäthylester $C_6H_8O_4$ 967.
Diketobuttersäureisobutylester 914, 967.
Itaconsäure $C_5H_6O_4$ 998.
Itaconsäureanhydrid 1009.
Aticonsäuren 986.
Glutaconsäureester 1008, 1608.
Äthylidenmalonesterhydrosulfosäure $C_9H_{15}O_7SH$ 804.
Dimethylfumarsäureäthylester 1239.
Methylitaconsäure 923, 986, 994, 1..
Methylitaconsäuredibromid (Methylitadibrombrenzweinsäure) $C_6H_8Br_2O_4$ 994.
Methylmesaconsäure 993, 1003.
Methylcitraconsäure 1002.
$\Delta^{\alpha, \beta}$-Dihydromuconsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_4$ 1011.
Dimethylitaconsäure $C_7H_{10}O_4$ 923, 9..
Dimethylaticonsäure 987, 992.
Äthylmesaconsäure 993.
Äthylmethylfumarsäure $C_7H_{10}O_4$ 9..
Äthylmethylmaleïnsäureanhydrid $C_7H_8O_3$ 922.
Diacetopropionsäureester 967, 969.
cis-α, α, γ-Trimethylglutaconsäure $C_8H_{12}O_4$ 1000, 1001.
cis-α, α, γ-Trimethylglutaconsäureanhydrid $C_8H_{10}O_3$ 1001.
β-Methyl-α-allyladipinsäure 986.
Isobutylitaconsäure 994, 995.
Isobutylitaconsäuredibromid (Isobutylitadibrombrenzweinsäure) $C_9H_{14}Br_2O_4$ 995.
α-Tanacetondicarbonsäure 1745, 17..
β-Tanacetondicarbonsäure 1753.
i-Camphersäure 932.
Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ 1674.

.mphencamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ 1748.
ɔmotanacetondicarbonsäure 1745, 1753.
:hylhomocamphersäure 1733.
:xylitaconsäure 992.
:xylaticonsäure 992, 993.
ɔbutaconsäure 995.

Säure $C_nH_{2n-6}O_4$.

:etylendicarbonsäureester 983.

Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

pfelsäure $C_4H_6O_5$ 144, 145, 911, 1207.
mmoniummolybdänylbimalat $C_8H_{18}N_2O_{12}Mo$ 1001.
aliumwolframylbimalat 1002.
:triummalat 901.
Isoäpfelsäure 1002.
Methylitamalsaures Calcium $C_6H_8O_5Ca$ 1003.
käthyläthylbernsteinsäure $C_8H_{14}O_5$ 987.
thyläpfelsäure $C_6H_{10}O_5$ 1002.
thyläpfelsäureester 1002.
Methylparaconsäure $C_6H_8O_4$ 986, 995, 1003.
ethylparaconsäureester 923.
Methylparaconsäureester $C_8H_{12}O_4$ 1003.
ethylbromparaconsäure $C_6H_7BrO_4$ 995.
γ-Dimethylparaconsäure 922.
s-β-Oxy-α, α, γ-trimethylglutarsäure 1001.
obutylbromparaconsäure $C_9H_{13}BrO_4$ 995.
etramethyl-β-oxyglutarsäureester $C_9H_{16}O_5$ 938.
xyazelaïnsäure (5-Nonanol-1, 9-disäure) $C_9H_{16}O_5$ 971.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

xalessigsäure $C_4H_4O_5$ 992.
xalessigester 970, 2062, 2063, 2064.
, β-Diketobuttersäureester 1917.
consäure $C_5H_4O_4$ 1893.
[ethylaconsäure $C_6H_6O_4$ 995.
cetondicarbonsäure 970.
cetondicarbonsäureäthylester. Semicarbazon $C_{10}H_{17}N_3O_5$ 971, 1606.
atriumacetondicarbonsäureester 970.
-Formylbrenzweinsäureester 1003.
-Oxymethylenbrenzweinsäureester $C_6H_6R_2O_5$ 1003.
thoxymethylenbrenzweinsäure $C_8H_{12}O_5$ 1004.
Acetobernsteinsäureester 923.
Isoterebilensäure 988.
Isoterebinsäure 988.
Dibromacetondiessigsäuredimethylester $C_7H_6Br_2O_5(CH_3)_2$ 972.
Dibromacetondiessigsäurediäthylester $C_{11}H_{16}Br_2O_5$ 972.
Acetodipropionsäuredimethylester $C_{11}H_{18}O_5$ 971.
Acetondipropionsäure $C_9H_{14}O_5$ 971.
Oxyfumarsäureester 2064.
Hexylparaconsäure $C_{11}H_{18}O_5$ 992.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

α-Keto-β-brom-β-buten-α, γ-dicarbonsäure $C_6H_5BrO_5$ 955.
Neutraler Äthylester der α-Keto-β-buten-α, γ-dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_5$ 956.
Valactenbernsteinsäure. Ba-Salz $C_9H_{10}O_5Ba$ 1000.
Valactenbernsteinsäureanhydrid $C_9H_{10}O_4$ 1000.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Ketopentadiëndicarbonsäuremethylester $C_9H_{10}O_5$ 972.
Ketopentadiëndicarbonsäurediäthylester $C_{11}H_{14}O_5$ 972.

Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n}O_6$.

Fuconsäure 1128.
Fuconsaures Salz $SrC_{12}H_{22}O_{12}$ 1128.
Fuconsaures Salz $CaC_{12}H_{22}O_{12}$ 1128.
Rhodeonsäure 1128.
Arabinsäure 1127.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

Mesoxalsäure 967.
Mesoxalsäuredimethylester $C_5H_8O_6$ 980.
Mesoxalsäurediäthylester 980.
Weinsäure 138, 143, 144, 145, 1005, 1006.
Tartrate 1004.
Natriumbitartrat 1002.
Weinstein 1007.
Weinsaure alkalische Erden 1004.
Chromotartrat 723.
Molybdäntartrat 730.
Kaliummolybdänyltartrat 1001.
Natriumwolframylbitartrat 1001.
Weinsäuredimethylester 144, 1005.
Traubensäuredimethylester 42.
Weinsäurediäthylester 144, 1005.
Weinsäuredi-n-propylester 144, 1005, 1006.

Diacetylweinsäureester 147.
Diacetyltraubensäureester 147.
Diacetyltraubensäuredimethylester 42.
γ, δ-Dioxypropylmalonsäure 1007.
2, 5-Dioxyadipinsäure 1007.
A-2, 5-Dioxyadipinsäure 1008.
B-2, 5-Dioxyadipinsäure 1008.
Hexylitaweinsäure 993.
C-Diacetessigester 1463.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

Dihydroxymaleïnsäure 967.
Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ 1642.
Anhydrid der Essigsäure und des α, γ-Lactons der α-Keto-β-brom-γ-oxybutan-α, γ-dicarbonsäure $C_8H_7BrO_6$ 955.
Butan-α, γ, δ-tricarbonsäure $C_7H_{10}O_6$ 1010.
Isobutantricarbonsäure. Ba-Salz $C_{14}H_{14}O_{12}Ba_3$ 1009.
Pentan-α, γ, ε-tricarboxylsäure $C_8H_{12}O_6$ 1565.
α-Acetoxyäthylacetondicarbonsäuremethylester $C_{11}H_{16}O_7$ 960.
Oxyisoterebinsäure 988.
Isoheptodilacton 988, 992.
α, α-Dimethylbutan-α, β δ-tricarbonsäure $C_9H_{14}O_6$. Triäthylester 931, 932.
Anhydrid der Dimethylbutantricarbonsäure $C_9H_{12}O_5$ 932.
Carboxyglutarsäureäthylester 1008.
Natriumcarboxyglutarsäureäthylester 1008.
α-Chlorcarboxyglutarsäureäthylester $C_{12}H_{19}O_6Cl$ 1008.
α-Bromcarboxyglutarsäureäthylester $C_{12}H_{19}O_6Br$ 1008.
α-Jodcarboxyglutarsäureäthylester $C_{12}H_{19}O_6J$ 1008.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

Aconitanhydridsäure 1009.
Diacetbernsteinsäureester 956.
Carboxyglutarsäure 1008.
α-Carboxy-$\Delta^{\alpha,\beta}$-glutaconsäureäthylester 1008.
Dioxopimelinsäure $C_7O_6H_8$ 1953.
Isocarbopyrotritarsäureester (Diacetbernsteinsäureanhydrid) $C_8H_8O_5$ 957.
Methylenbisacetessigester (α, γ-Diacetylglutarsäureester) $C_{13}H_{20}O_6$ 1607.

Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n}O_7$.

Gluconsäure $C_6H_{12}O_7$ 1149.
Humussäure 1160.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

Glycuronsäure $C_6H_{10}O_7$ 945, 946.
Parasaccharinsäure $C_6H_{10}O_7$ 1010.
Parasaccharon $C_6H_8O_6$ 1010.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

Citronensäure $C_6H_8O_7$ 876, 1006, 1009, 1041.
Praseodymcitrat $Pr(C_6H_5O_7)H_2O$ 613.
Methylocitronenanhydridsäure $C_7H_8O_6$ 1009.
Acetondioxalester $C_7H_4O_7(C_2H_5)_2$ 975.
Natriumdicarboxyglutaconsäureäthylester 1008.

Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

Oxycitronensäure $C_6H_8O_8$ 1010.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

Äthyläthylentetracarbonsäuretetraäthylester $C_{14}H_{22}O_8$ 1011.
Dinatriumäthantetracarbonsäureäthylester 1010.
Hexan-α, γ, δ, ξ-tetracarbonsäure (α, α-Diglutarsäure) $C_{10}H_{14}O_8$ 1011.
Hexan-α, γ, δ, ξ-tetracarbonsäuretetraäthylester 1011.

Säuren mit mehr als acht Atomen Sauerstoff.

Tetraäthylester der 5-Nonanon-1, 9-disäure-4, 6-dimethylsäure $C_{19}H_{30}O_9$ 971.
Butan-α, γ, γ, δ, δ-pentacarbonsäurepentaäthylester $C_{19}H_{30}O_{10}$ 1010.
Hexan-α, γ, γ, δ, δ, ξ-hexacarbonsäurehexaäthylester $C_{12}H_8O_{12}(C_2H_5)_6$ 1011.

Tierische Fette.

Fett 1014, 1015, 1016, 1018, 1019, 1020, 1024, 1025, 1026, 1027, 1041, 1044, 1052, 1062, 1064, 2148, 2160.
Menschliches Fett 1013.
Bärenfett 1029.
Butter 1030, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056.
Brusmerlebertran 1030.
Dégras 1028.
Dorschlebertran 1030.
Fischöl 1030.
Flomenschmalz 1028.

[aifischtran 1030.
[ammelfett 1011.
[ammeltalg 1055.
:örperfett 1013.
ebertran 1013, 1019, 1027, 1029, 1030.
[enhadentran 1030.
[ilch 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1040, 1041, 1042, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048.
:indsfett 1011.
.indertalg 1019.
:obbentran 1030.
chellfischtran 1030.
chweinefett 1011, 1013, 1019, 1027, 1028.
'ran 1029, 1062.
Valfischtran 1030.
Valrat 1019.
Valratöl 1030.
Vollfett 1019, 1027.
Vollfettoleïne 1029.

Pflanzenfette.

.prikosenöl 1017.
.prikosenkernöl 1068.
)l von Aspidium spinulosum 1063.
Baobaböl 1070.
Bienenwachs 1061, 1078.
Borneotalg 1064.
Chaulmoograöl 1064.
:olzaöl 1017.
:ottonöl 1017, 1063, 1070.
:laeococcaöl 933.
:rdbeeröl 1066.
:rdnußöl 1017.
Hynocardiaöl 1067.
[anföl 1017.
[aselnußöl 1017.
[efefett 2116.
apanwachs 1019.
:apoköl 1070.
:akaobutter 1013, 1019, 1064, 1067.
:akaobutterersatz 1061.
:okosfett 1028.
:okosnußfett 1019, 1053, 1055, 1061, 1067.
:opraöl 1021.
:okosöl 1055.
:okosfettmargarine 1057.
.einöl 1013, 1017, 1019, 1067, 1068.
.orbeeröl 1019.
[aisöl 1017.
[andelöl 1017, 1019, 1068.
[argarine 1056, 1057.
[ohnöl 1017, 1069.
[uskatbutter 1019.
)l 1014, 1015, 1016, 1018, 1022, 1026, 1061, 1062, 1063, 1067.
)livenöl 1013, 1016, 1017, 1019, 1069, 1070, 1071.
Palmin 1055.
Pfirsichkernöl 1017, 1068.
Pflanzentalg 1066.
Rapsöl 1017.
Ricinusöl 1013, 1017, 1019, 1020, 1021, 1022, 1072.
Safloröl (Öl der Samen von Carthamus tinctorius) 1072, 1073.
Senföl 1017.
Sesamöl 1014, 1017, 1019, 1069, 1073.
Sesamol 1015.
Speisefett 1054.
Stillingiaöl 1017.
Tabaksamenöl 1073.
Traubenkernöl 1017.
Gelbes Wachs 1019.
Wachs 1015, 1073, 1078, 1079.

Schwefelderivate der Säuren.

Thiosäuren.

Thioameisensäure 1079.
Na-Salz der Thioameisensäure CHOSNa 1079.
Äthylxanthogensaures Kalium 1080.
Xanthogenessigsäuremethylester $C_6H_{10}S_2O_3$ 1080.
Xanthogenessigsäurepropylester $C_8H_{14}S_2O_3$ 1080.
Xanthogen-α-propionsäure $C_6H_{10}S_2O_3$ 1080.
Xanthogen-α-buttersäureäthylester $C_9H_{16}S_2O_3$ 1080.
Xanthogenisobuttersäure $C_7H_{12}S_2O_3$ 1080.
Xanthogenacetessigester 1080.
Taurocholsäure 1080.

Aldehyde.

Aldehyde $C_nH_{2n}O$.

Aldehyde der Fettreihe 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1196.
Formaldehyd (Methanal) CH_2O 820, 833, 856, 1035, 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1713, 1754, 1755, 2112, 2142.
Diformaldehyd 1089.
Paraformaldehyd 1089, 1090.
Trioxymethylen 938, 1088, 1089, 1121, 1429.
Formaldehydschweflige Säure 1094.
Polyoxymethylen 1092.
Trithioformaldehyd $(CH_2S)_3$ 1079, 1091.
Diäthylformal 885.
Glycerinmonoformal 864.
Bichlormethylal 1091.
Dichlortrioxymethylen $C_3H_4O_3Cl_2$ 1090.
Dichlortetroxymethylen 1090.

Äthyltrioxymethylenchlorid $C_5H_{11}ClO_3$ 1002.
Acetaldehyd C_2H_4O 314, 820, 833, 872, 876, 1086, 1091, 1098, 1429.
Aldehydschweflige Säure 872, 1094.
Acetaldehydglycerin 864.
Trichlormercuraldehyd $C_2HOCl_3Hg_3$ 839, 1097.
Chloral 1096.
Chloralhydrat 329, 1096.
Amidoacetaldehyd 1532.
Vinylalkohol 833.
Acetal 1083.
r-α-Brompropionaldehyd 865.
β-Brompropionaldehyd 865.
r-α-Jodpropionaldehyd 865.
n-Butyraldehyd 1083, 1611.
Isobutyraldehyd (Methyl-2-propanal) 945, 1083.
Butylchloral $C_4H_7OCl_3$ 1096.
Butylchloralhydrat 1917.
n-Pentanal 1084.
Valeral 1082.
Isovalerianaldehyd 1611.
Pivalinaldehyd (Trimethylacetaldehyd) 1082, 1251.
Isopropylacetaldehyd 1098.
Acetal des Isopropylessigsäurealdehyds 1083.
Isoamylaldehyd 1429.
Isobutylacetaldehyd 1082.
Methylal-3-pentan (Diäthylacetaldehyd) $C_6H_{12}O$ 1083.
Äthyldimethylacetaldehyd. Semicarbazon $C_7H_{15}N_3O$ 1082.
Octanal 1084.
Methylal-4-heptan (Dipropylacetaldehyd) $C_8H_{16}O$ 1083.
Nonylaldehyd 1082.
Decylaldehyd 1082, 1756.
Methylal-4-dimethyl-2, 6-heptan (Diisobutylacetaldehyd) $C_{10}H_{20}O$ 1083.
Undekanal 1085.
Methylal-5-dimethyl-2, 8-nonan (Diisoamylacetaldehyd) $C_{12}H_{24}O$ 1083.
Laurinaldehyd 1756.
Tridekanal 1085.
Pentadekanal 1085.
Margarinaldehyd $C_{17}H_{34}O$ 942.

Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$.

α-Acroleïnglycerin $C_6H_{10}O_3$ 864.
Citral $C_{10}H_{16}O$ 1086, 1759, 1764, 1769.

Aldehyde $C_nH_{2n-4}O$.

Acetylenaldehyde 1099, 1100.
Acetylenacetale 1099.
Amylpropiolaldehyd $C_8H_{12}O$ 1100.
Amylpropiolacetal $C_{12}H_{22}O_2$ 1100.
Hexylpropiolaldehyd $C_9H_{14}O$ 1100.
Hexylpropiolacetal $C_{13}H_{24}O_2$ 1100.

Aldehyde mit mehr als einem Atom Sauerstoff.

Glyoxal 1275.
Hydracrylaldehyd $CH_2(OH).CH_2.CH:O$ 864.
r-Milchsäurealdehydacetat $C_5H_8O_3$. Semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3$ 865.
β-Oxyaldehyd 865.
Formisobutyraldol $C_5H_{10}O_2$ 1098.
Lävulinaldehyd 1779.
Brommalonaldehyd [2-Brompropen-(2)-ol-(3)-al-(1)] $C_3H_3O_2Br$ 1099.
Chlormalonaldehyd [2-Chlorpropen-(2)-ol-(3)-al-(1)] $C_3H_3O_2Cl$ 1098, [illegible]
Succinaldehyd 1779.
Dialdehyd der Bibrommaleïnsäure $C_4H_2O_2Br_2$ 1873.

Aldoxime.

Formaldoxim CH_3NO 1135.
Glycolhydroxamsäure $C_2H_5NO_3$ [illegible]
Citronellalhydroxamsaures Kupfer $C_{10}H_{17}NO_2Cu$ 1087.
Citronellalhydroxamsäure $C_{10}H_{19}NO_2$ 1087.
Geranylhydroxamsäure. Salz $C_{10}H_{15}NO_2Cu$ 1087.
Methylglyoxim $C_3H_6N_2O_2$ 1242.

Ketone.

Ketone $C_nH_{2n}O$.

Ketone 965, 1086.
Aceton C_3H_6O 42, 100, 844, 845, 85[illegible] 1085, 1086, 1092, 1096, 1100, 11[illegible] 1210, 1242, 1337, 1429, 1728, 17[illegible]
Aceton. HJ-Verb. 806.
Acetonschweflige Säure 1094.
Nitrosoaceton 1242.
Diferripentaacetonhydrat $Fe_2(C_3H_5O_2)_5OH$ 698.
Diferripentaacetonitrat $Fe_2(C_3H_5O_2)_5NO_3.H_2O$ 698.
Acetatomercurimercuriaceton $Hg:C(COCH_3).Hg.O.CO.CH_3$ 83[illegible]
Trichlormercuriaceton $CH_3.CO.C(HgCl)_3$ 839.
Bromaceton 865.
Acetonbromoform $[(CH_3)_2(CBr_3)C(OH)_2]H_2O$ 303.
Acetonchloroform $[(CH_3)_2(CCl_3)C(OH)_2].H_2O$ 303.
Chloralacetonchloroform $C_6H_8O_2Cl_{[illegible]}$ 1097.
Xanthogenaceton $C_6H_{10}S_2O_2$ 108[illegible]
Äthylmethylketon $H_3C.CO.C_2H_5$ 1101, 1968.

ormercurimethyläthylketon
$_5OHg_2Cl_3$ 839.
hyldichloraceton $C_5H_8OCl_2$ 840.
lpropylketon 1969.
Triäthylsulfonpentan (Äthyliden-ontriäthylsulfon) $C_{11}H_{24}O_6S_3$
4.
sopropylmethylketoxim (Tri-hyläthylenisonitrosobromid)
$_{10}$ONBr 848.
initrokohlenwasserstoffe 1116.
arbazon des Acetyldinitropropans
$_{11}N_5O_5$ 1117.
arbazon des Propionyldinitro-ans $C_6H_{10}N_5O_5$ 1117.
·Triäthylsulfonhexan (Äthyl-tontriäthylsulfon) $C_{12}H_{26}O_6S_3$
5.
:olin $C_6H_{12}O$ 224, 807.
:olinoxim 1103.
mpinakolin $C_6H_{10}OBr_2$ 1104.
lpinakolinoxim 1104.
nine 1103.
minsäuren 1103.
ıyl)-(1-Metheno-2,2-dimethylpro-
)-nitramin $C_7H_{11}N_2O_2$ 1104.
colinnitrimin (2,2-Dimethylbutan-rimin-3) 1104.
etylderivat des Pinakolinnitrimins
$H_{11}O_3N_2$ 1104.
kolinnitriminsäure (1-Metheno-2-dimethopropylnitraminsäure)
$H_9N_2O_2Me$ 1104.
kolinnitriminsäuremethylester
Metheno-2,2-dimethylpropyl-triminsäuremethylester) $C_{12}H_{23}N_4O_4$
04.
kolinnitriminsäureäthylester
$H_{16}O_2N_2$ 1104.
thyläther $C_8H_{16}O_2N_2$ 1104.
opropyläther $C_9H_{18}N_2O_2$ 1104.
ormalbutyläther $C_{10}H_{20}O_2N_2$ 1104.
kundärbutyläther $C_{10}H_{20}N_2O_2$
04.
hyltertiärbutylketon $C_6H_{10}O$. Anti-im 1103.
anon-2. Semicarbazon $C_7H_5ON_3$
53.
Methylpentanon 1729.
·Dibrom-γ-keto-β,β-dimethylbuta-on (4,4-Dibrom-2,2-dimethylbuta-on-3) 1104.
hylamylketon 966.
opropylketon. Semicarbazon
$_8H_{17}N_3O$ 938.
hylisohexylketon 1085.
anon-2. Semicarbazon $C_9H_{19}N_3O$
52.
[ethyl-2,6,6-triäthylsulfonheptan
Methylheptenontriäthylsulfon)
$_{14}H_{30}O_6S_3$ 1685.
Methyl-2-heptanon-4 $C_8H_{16}O$ 953.
Octanon-3 $C_8H_{16}O$ 953.
Isoamyläthylketon $C_8H_{16}O$ 953.
Methylheptylketon 1085.
Nonan-6-on $C_9H_{18}O$ 953.
Semicarbazon des Isovaleryldinitro-äthans $C_{11}H_{15}N_5O_5$ 1117.
Methylnonylketon 1085.
Methyl-4-dekanon-2 $C_{11}H_{22}O$ 953.
Methyl-7-tetradekanon-9 $C_{15}H_{30}O$ 953.

Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Ungesättigte Ketone 1105, 1110.
Adipinketon C_5H_8O 981.
Allylketone 1104, 1105.
Propenylketone 1105.
Allylaceton 804.
Allylacetonhydrosulfosaures Baryum
$C_{12}H_{22}O_8S_2Ba + H_2O$ 804.
Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ 805, 1113, 1114, 1232, 1279.
Nitrimin des Mesityloxydoxims
$C_6H_{10}N_2O_2$ 1106.
Mesitylsäure $C_6H_{11}NO_2$ 805.
α-Methyl-δ-isopropylketopentamethylen
$C_9H_{16}O$ 1725.
Dihydrocamphoron $C_9H_{16}O$ 1727.
Pseudojonon 1114.
Pseudojononhydrat 1114.
Methyljonone 1114, 1115.

Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

Phoron $C_9H_{14}O$ 804.
Phoronhydrodisulfosaures Natrium
$C_9H_{16}O_7S_2Na_2 + 2^1/_2H_2O$. Ba-Salz
$C_9H_{16}O_7S_2Ba + 4H_2O$ 804.
Acetylenketone 1909.
Keton $C_9H_{14}O$ 1759.
Camphenylon $C_9H_{14}O$ 1748.
Campherphoron $C_9H_{14}O$ 1727, 1728.
Normales Campherphoronsemicarbazon
$C_{10}H_{17}N_3O$ 1729.
Campherphoronhydroxylamin 1729.
Pinophoron 1727, 1728.
Umbellulon $C_{10}H_{14}O$ 1768.
Ungesättigtes Bromketon aus Umbellulon $C_{10}H_{13}OBr$ 1768.
Dibromdihydroumbellulon $C_{10}H_{14}OBr_2$ 1768.
Bromdihydroumbellulon $C_{10}H_{15}OBr$ 1768.
Tetrahydroumbellulol $C_{10}H_{17}\cdot OH$ 1768.
Lacton aus Umbellulon $C_9H_{12}O_2$ 1768.

Ketone mit zwei Atomen Sauerstoff.

Äthoxyketone 1105.

Ketone $C_nH_{2n-2}O_2$.

Diketone 1115, 1116.
Alkoylallylketone 1104, 1105.
Propenylalkoylketone 1105.
Acetylmethylcarbinol $C_4H_8O_2$ 1102, 1103.
Oximido-2-butanon-3 oder Diacetylmonoxim $C_4H_7NO_2$ 1115.
Dimethylchlorketoalkohol $C_5H_9O_2Cl$ 840.
Essigsäureester des Dimethylchlorketoalkohols $(CH_3)_2C(OOCCH_3)CO.CH_2Cl$ 840.
Oxyisopropylketon $(CH_3)_2.COH.CO:CH_2$ 848.
Semicarbazon des Isonitrosodiäthylketons $C_6H_{12}N_4O_2$ 1116.
Semicarbazon des Isonitrosomethylpropylketons $C_6H_{12}N_4O_2$ 1116.
1,3-Diketone 1117, 1118.
Acetylaceton $C_5H_8O_2$ 45, 224, 1117, 1118, 1191.
Acetylacetonate 348.
Aluminiumacetylaceton 607.
Berylliumacetylacetonat 634.
Ceroacetylacetonat 607.
Didymacetylaceton 607.
Kobaltacetylacetonammoniak $Co.2C_5H_7O_2.2NH_3$ 348.
Lanthanacetylaceton 607.
Neodymacetylaceton 607.
Nickelacetylacetonammoniak $Ni.2C_5H_7O_2.(NH_3)_2$ 348.
Praseodymacetylaceton 607.
Samariumacetylaceton 607.
Thoriumacetylaceton 607.
Uranylacetylaceton $NO_2.2C_5H_7O_2.H_2O$ 348.
Uranoacetylaceton $U.4C_5H_7O_2$ 348.
Zirkonacetylaceton $Zr.4C_5H_7O_2.10H_2O$ 348.
Acetylacetondioxim $C_5H_{10}N_2O_2$ 1119.
Acetylacetonchloral 1117.
Methylacetylaceton 1117.
Äthylacetylaceton 1969.
Diacetylaceton 1119.
Diacetonhydroxylamin $C_6H_{13}NO_2$ 1107.
Heptandion-3,4 1116.
Semicarbazon des Isonitrosoäthylisobutylketons $C_8H_{16}N_4O_2$ 1117.
Octandion-4,5 oder Dibutyryl $C_8H_{14}O_2$ 1116.
Methyl-2-heptandion-4,5 $C_8H_{14}O_2$ 1116.
Oximido-3-heptanon-4 $C_7H_{13}NO_2$ 1115.
Oximido-4-octanon-5 (Dibutyrylmonoxim) $C_8H_{15}NO_2$ 1115.
Oximido-3-methyl-2-heptanon-4 $C_8H_{15}NO_2$ 1115.
Oximido-5-methyl-2-heptanon-4 $C_8H_{15}NO_2$ 1116.
Dioximido-4,5-methyl-2-heptan $C_8H_{16}N_2O_2$ 1116.
Oximido-6-octanon-7 $C_8H_{15}NO_2$ 1116.
Dioximido-6,7-octan $C_8H_{16}N_2O_2$ 1116.
Oximido-7-octanon-6 $C_8H_{15}NO_2$ 1116.
Nonandion-3,4 $C_9H_{16}O_2$ 1116.
Oximido-3-nonanon-4 $C_9H_{17}NO_2$ 1116
Dioximido-3,4-nonan $C_9H_{18}N_2O_2$ 1116
Methyl-7-dekandion-8,9 $C_{11}H_{20}O_2$ 11
Oximido-8-methyl-7-dekanon-9 $C_{11}H_{21}NO_2$ 1116.

Polyketon.

Acetylmethylhexaketon 224.

Kohlenhydrate.

Kohlenhydrate $C_5H_{10}O_5$.

Zuckerarten (Kohlenhydrate) 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 11[illegible], 1128, 1129, 1130, 1134, 1135, 1[illegible], 1210, 1211, 1820, 2082, 2122, 214[illegible]
Pentosen 1158.
Arabinose 1127, 1158, 1210.
Bromtriacetylarabinose $C_{11}H_{15}O_7Br$ 1873.
Chlortriacetylarabinose $C_{11}H_{15}O_7Cl$ 1[illegible]
l-Arabinose 1127.
Parasaccharopentose $C_5H_{10}O_4$ 1133.
Scammonose 1128.
Rhodeose 1128.
Isorhodeose 1128.
Fucose 1127, 1128.
Parasaccharin 1009.
Methylpentose 1128.
Rhamnose $C_6H_{12}O_5.H_2O$ 1831, 1833, 1834.
Sorbose 2130.
Pectose 2148.

Glucosegruppe $C_6H_{12}O_6$.

Zucker 1180, 2117, 2148, 2160.
Hexosen 1129, 1160.
Ketohexosen 1128.
Aldosen 1126.
Galactose 1127, 1136, 1137, 1158, 213[illegible]
α-Galactose 1132.
d-Galactose 1127, 1158.
Galactosepentacetat 1133.
α-Pentacetat der Galactose $C_{16}H_{22}O_{11}$ 1136.
β-Pentacetylgalactose 1136.
γ-Pentacetat der Galactose 1136.
Tetramethylgalactose $C_{10}H_{20}O_6$ 1137.
α-Methylgalactosid 338.
Tetraacetat des α-Methylgalactosids 1133.
Tetramethyl-α-methylgalactosid $C_{11}H_{22}O_6$ 1137.
β-Methylgalactosid 338.
Tetraacetat des β-Methylgalactosids 1133.

'etramethyl-β-methylgalactosid $C_{11}H_{22}O_6$ 1137.
ılucose (Traubenzucker) 85, 819, 946, 1122, 1127, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1135, 1136, 1137, 1140, 1146, 1149, 1153, 1160, 1832, 2123.
-Glucose 1132.
-Glucose 1134, 1161.
ılucoseschweflige Säure 1094.
ılucoseschwefligsaures Natrium 1094.
'entacetate der Glucosen 1131, 1134.
-Glucosepentacetat 1133.
-Glucosepentacetat 1133.
'etramethylglucose 1133.
'entamethylglucose 1133.
-Methylglucosid 338.
'etramethyl-α-methylglucosid 1133.
'etraacetat des α-Methylglucosids 1133.
-Methylglucosid 338.
'etramethyl-β-methylglucosid 1133,
'etraacetat des β-Methylglucosids 1133.
Iannose 1127.
Iannosoxim $C_6H_{13}NO_6$ 1131.
'ructose 1130.
ıävulose 1140, 1146, 1153.
nvertzucker 1046.
tärkezucker 1046.
Ieteropterin $C_6H_{10}O_5 . {}^1/_6 H_2O$ 1820.
ılucosamin 2086.

Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ialtose 338, 1122, 1137, 1138, 1153, 1154, 2132.
somaltose 1137, 1138, 1153.
Ielibiose 1139.
'ctacetylmelibiose 1139.
Iilchzucker (Lactose) 85, 322, 337, 819, 1045, 1046, 1138, 1141, 2123.
ːohrzucker 85, 272, 321, 809, 1046, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1229, 2153.
accharoseoctoacetat 1133.
ulfocyanürverbindungen der Saccharose 1140.
Ietasaccharin 1138.
sosaccharin 1138.
'arasaccharin 1138.
ıhornzucker 1149.
'ellose 1149.
elloseoxim 1149.
'ctoacetat der Cellose $C_{28}H_{38}O_{19}$ 1149.
'ellobionsäure 1149.
ːhamninose $C_{18}H_{32}O_{14}$ 1832.
ːaramel 1826.

Cellulosegruppe $C_6H_{10}O_5$.

'ellulose 100, 1157, 1160, 1161, 1165, 1166, 1167, 1168, 2126.
ıcetylcellulose 1168.
ːssigschwefelsäureester der Cellulose $C_{44}H_{44}SO_{32}$ 1161.
Cellulosenitrat $C_6H_{11}NO_8$ 1165.
Nitrocellulose 1165, 1167, 1168.
Gelatinierte Nitrocellulose 1165.
Dinitrooxycellulose $C_{24}H_{32}N_2O_{27}$ 1167.
Hydrocellulose $C_{12}H_{22}O_{11}$ 1161, 1162.
Thiocellulose 1167.
Lignin 1158, 1162.
Viscose 1169.

Stärke.

Stärke 1135, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 2111, 2125.
Gerstestärke 1153.
Kartoffelstärke 1150, 1153.
Maisstärke 1153.
Malzstärke 1153.
Reisstärke 1150, 1153.
Monoformiat der Stärke 1150.
Nitrierte Stärke 1168.
Dextrin 819, 1135, 1137, 1153, 1154.
Achroodextrin 1153.
Maltosedextrin-γ 1153.
Inulin 1156.
Lävulinen 1156.
Glycogen 109, 819, 1155, 1156, 2123.
Amylocellulose 1151, 1157.
Granulose 1151.

Gummiarten.

Agar-Agar 1159.
Ozon-Agar 1160.
Araban 1158.
Arabischer Gummi 1127.
Galactan 1127.
Gummi 819, 1158.
Gummi arabicum 1158.
Huminstoff 1160.
Humuspräparate 1160.
Karamelan 1160.
Kirschgummi 1127.
Pentosane 1127, 1157.
Fibropentosan 2148.
Pectopentosan 2148.
Xylan 1158.

Basen mit einem Atom Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+3}N$.

Amine der Fettreihe 1169, 1173, 1174.
Methylamin H_5CN 272, 1100, 1148.
Methylaminnitrit $CH_6N_2O_2$ 1174.
Methylaminpikrolonat 1171.
Brommethylammoniumjodid 1178.
Dimethylamin 887.
Dimethylaminhydrobromid 1179.
Dimethylaminpikrolonat $C_{12}H_{15}N_5O_5$ 1171.

Dimethylaminsalz des Nitromalonsäuredimethylesters $C_7H_{14}N_2O_6$ 980.
Bromdimethylamin C_2H_6NBr 980.
Trimethylamin 887, 888, 1178.
Trimethylaminhydrobromid 1179.
Trimethylaminpikrolonat $C_{13}H_{17}N_5O_5$ 1171.
Jodtrimethylammoniumjodid $C_4H_{11}NJ_2$ 1178.
Tetramethylammoniumjodid 1178.
Äthylsulfonsaures Äthylamin 896.
Äthylaminpikrolonat $C_{12}H_{15}N_5O_5$ 1171.
Chloräthylamin 2023.
Chloräthyldimethylamin $C_4H_{10}NCl$ 2023, 2024.
Difluoräthylamin $C_2H_5NF_2$ 1172.
Difluoräthylnitramin $C_2H_4N_2O_2F_2$ 1172.
Trimethylaminäthylbromid 1178.
Bromäthyltrimethylammoniumbromid 1178.
Trimethylaminoäthylenbromid $C_5H_{13}NBr_2$ 1178.
Diäthylamin 1457.
Diäthylaminzinnchlorid $C_8H_{24}N_2SnCl_6$ 1169.
Diäthylaminplatinchlorid $C_8H_{24}N_2PtCl_6$ 1169.
Diäthylsulfaminsäure $(C_2H_5)_2NSO_2.OH$ 892.
Diäthylsulfaminsäureäthylester 892.
Diäthylaminpikrolonat $C_{16}H_{23}N_5O_5$ 1171.
Chlordiäthylamin $(C_2H_5)_2NCl$ 892.
Tetrafluordiäthylamin $C_4H_7NF_4$ 1172.
Tetrafluordiäthylnitrosamin $C_4H_6N_2OF_4$ 1172.
Methyldiäthylaminplatinchlorid $C_{10}H_{26}N_2PtCl_6$ 1170.
Diäthylaminomethanschwefligsaures Natrium $C_5H_{12}NO_2Na$ 1233.
β-Diäthylhydroxylamin 1990.
Triäthylamin 272.
Triäthylammoniumchlorid 892.
Triäthylaminpikrolonat $C_{16}H_{23}N_5O_5$ 1171.
Tetrafluortriäthylamin $C_6H_{11}NF_4$ 1172.
Tetraäthylammoniumchlorid 892.
Tetraäthylammoniumjodid 1174.
Tetraäthylammoniumtrijodid $C_8H_{20}NJ_3$ 1174.
Tetraäthylammoniumzinnchlorid $C_{16}H_{40}N_2SnCl_6$ 1170.
Propylaminzinnchlorid $C_6H_{20}SnCl_6$ 1169.
Äthylisopropylaminplatinchlorid $C_{10}H_{28}N_2PtCl_6$ 1170.
Dipropylaminplatinchlorid $C_{12}H_{32}N_2PtCl_6$ 1170.
Propylisopropylaminplatinchlorid $C_{12}H_{32}N_2PtCl_6$ 1170.
Tripropylaminplatinchlorid $C_{18}H_{12}N_2PtCl_6$ 1170.
Tripropylmethylammoniumchlorid 474.
Tripropyläthylammoniumchlorid 474.
Tetrapropylammoniumzinnchlorid $C_{24}H_{56}N_2SnCl_6$ 1170.
Tetrapropylammoniumplatinchlorid $C_{24}H_{56}N_2PtCl_6$ 1170, 1171.
Butylamin 1174.
n-Butylaminzinnchlorid $C_8H_{24}N_2SnCl_6$ 1169.
n-Butylaminplatinchlorid $PtCl_6(NH_2C_4H_9)_2$ 1169.
d-Sekundäres Butylamin 1174.
Tertiärbutylamin 1104.
Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid 1179.
Propyldiisobutylaminplatinchlorid $C_{22}H_{50}N_2PtCl_6$ 1170.
Isopropylisobutylaminplatinchlorid $C_{14}H_{36}N_2PtCl_6$ 1170.
Diisobutylaminplatinchlorid $C_{16}H_{40}N_2PtCl_6$ 1170.
d-Amylamin 861.
ε-Chloramylamin 1989.
Äthylaktivamylaminplatinchlorid $C_{14}H_{36}N_2PtCl_6$ 1170.
Isoamylönanthylidenimin 1173.
Dimethylaminodiamylmethan $C_{13}H_{29}$ N 1081.
Valeryltrimethylammoniumchlorid $C_8H_{18}NCl$ 1179.
n-Hexylamin 1180.
β-Methylhydroxylamin 1732.

Basen $C_nH_{2n-1}N$.

Vinylamin C_2H_5N 1174.
Äthylenimin 1174.
Neurin 1177, 1178, 2164.
Neurinpikrolonat 1171.
Neurinbromid 1179.
Methylneurin 1177.
Dimethylneurin 1177.
Trimethylneurin 1177.
Monobromallyltrimethylammoniumbromid $C_6H_{10}NBr_2$ 1179.
Propenyltrimethylammoniumbromid 1179.
Isocrotyltrimethylammoniumbromid 1179.
Bromisocrotyltrimethylammoniumhydroxyd $C_7H_{16}NOBr$ 1179.
α-Aminocampholen 931.

Basen mit zwei und drei Atomen Stickstoff.

Basen $C_nH_{2n+4}N_2$.

Diamine 1174.
Tetraäthylmethylendiamin 1233.
Äthylendiamin $C_2H_8N_2$ 1169.

romaquodiäthylendiaminchrombromid 721.
etramethyläthylendiamin $C_6H_{16}N_2$ 1854, 1855, 2023, 2024.
Iexamethyläthylendiaminbromid 1178.
ropylendiamin 1532.
utrescin 1175.
etramethylendiaminpikrolonat 1171.
thenyltetramethylendiamin 2021.
Iexamethylpseudobutylendiaminchlorid $C_7H_{17}NCl_2$ 1179.
entamethylendiamin (Cadaverin) 1175.
entamethylendiaminpikrolonat 1171.
entamethylendiaminsulfat $C_5H_{16}N_2SO_4$ 1176.
epsin 1175.
epsinsulfat $C_5H_{16}N_2O_6S$ 1175.
Iexamethylamylendiammoniumbromid $C_8H_{19}NBr_2$ 1179.
ropylhydrazin 2061.

Basen $C_nH_{2n-3}N_3$.

uanidin 1122, 1199, 1202.
uanidincadmiumchlorid $CH_6N_3Cl_5Cd_2$ 1199.
uanidinsilber 2082.

Basen mit vier und mehr Atomen Stickstoff.

Iexamethylentetramin (Urotropin) 887, 2112.
Ielmitol. Anhydromethylencitronensaures Urotropin 2112.
Iexamethylentetramingoldchlorid $(CH_2)_6N_4 . HCl . AuCl_3$ 887.
iamidoguanidin CH_7N_5 1200.
riamidoguanidin. Salzsaures Salz CH_9N_6Cl 1200.

Aminoderivate

von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen.

Aminoalkohole 1176.
Äthanoldimethylamin 1854, 2023.
Dimethylaminoäthyläther $(CH_3)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2$ 1855.
-Amino-3-butanol $C_4H_{11}NO$ 1189.
Acetyldiäthylaminomethanol $C_7H_{15}ON_2$ 1233.
Cholin $C_5H_{15}NO_2$ 1177, 1178, 1202, 2164.
Nitrosocholin 1178.
Cholinpikrolonat $C_{15}H_{21}N_5O_6$ 1171.
Cholinmethylätherbromid 1178.
Cholinmethylätherjodid $C_6H_{16}NOJ$ 1178.
Cholinäthylätherbromid 1178.
Formocholin $C_4H_{12}NO$ 1178.
Trimethylamidoäthylschwefelsäure $C_5H_{13}NSO_4$ 1178.
Muscarine 1178.
Methyldimethylaminopropanol $C_6H_{15}NO$ 1177.
Glyceryltrimethylammoniumchlorid $C_6H_{16}NO_2Cl$ 1179.
Oxypropylenhexamethylammoniumchlorid (Aposepinchlorid) 1179.
Äthyldimethylaminopropanol 1177.
Propyldimethylaminopropanol 1177.
Isoamyldimethylaminopropanol 1177.
Chlormethylat des β-Oxyisohexylamins. Au-Salz $C_7H_{22}ONCl_4Au$ 1180.
Aminoäthyläther $C_4H_{11}NO$ 1176.
Dimethylaminoäthyläther $C_6H_{15}NO$ 1176.
Formininoäther $C_3H_8NOHgCl_2$ 1176.
Formininoäthyläther 1176.
Aminoaldehyde 1188.
Aminoacetaldehyd 1189.
α-Aminopropionaldehyd 1189.
δ-Aminovaleraldehyd 1989.
Aminoketone 1189.
Amidoaceton 2023.
Aminomethyläthylketon $C_4H_{10}ONCl$ 1189.
Diacetonalkamin 1179, 1180.
Methyldiacetonalkamin 1179, 1180.
Äthyldiacetonalkamin $C_8H_{19}ON$ 1179.
Aarabinamin $C_5H_{13}NO_4$ 1181.
Xylamin. HCl-Salz $C_5H_{14}NClO_4$ 1181.
Amino-1-hexanpentol. Mannamin $C_6H_{15}NO_5$ 1181.
Acetylacetonmanamin $C_{11}H_{21}NO_6$ 1181.
Glucamin $C_6H_{15}NO_5$ 1180.
Acetylacetonglucamin $C_{11}H_{21}NO_6$ 1180.
Galactamin 1180.

Aminosäuren.

Aminosulfosäuren.

Taurin 2164, 2165.
Taurobetaïn $C_5H_{13}NSO_3$ 1178.

Aminoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Aminosäuren 1182, 1211, 2103.
Glycocoll 809, 1394, 2164. Cu-Salz $C_4H_{10}N_2O_5Cu$ 1181, 1182.
Glycocollester 1184.
Nickelaminoacetat $C_4H_{12}N_2O_5Ni$ 1182.
Glycinanhydrid $C_4H_6O_2N_2$ 809, 1183.
Glycinhydrazid 1531, 1533, 1534.
Dipeptide 1183, 2083.
Tripeptide 1183.
Tetrapeptide 1183.
Pentapeptide 1183.

Polypeptide 809, 1183, 1184, 1559, 1560, 1885, 1886.
Glycylglycin 809.
Glycylglycincarbonsäure 809.
Glycylglycinester 809.
Acetylacetursäurehydrazid $CH_3CO.NHCH_2CO.HNNH.CO.CH_3$ 1534.
α-Carbäthoxyglycylglycinester 809.
β-Carbäthoxyglycylglycinester 809.
Diglycylglycin 1183.
Chloracetyldiglycylglycin $C_8H_{12}O_5N_3Cl$ 1183.
Triglycylglycin $C_8H_{14}O_5N_4$ 1183.
Triglycylglycinester $C_{10}H_{19}O_5N_4Cl$ 1183.
Chloracetyltriglycylglycin $C_{10}H_{15}O_6N_4Cl$ 1183.
Tetraglycylglycin $C_{10}H_{17}N_5O_6$ 1183.
α, β-Dibrompropionylglycin $C_5H_7O_3NBr_2$ 1183.
α, β-Dibrompropionylglycylglycin $C_7H_{10}O_4N_2Br_2$ 1183.
Bromacrylglycylglycin $C_7H_9O_4N_2Br$ 1183.
Hexaglycylglycinester 1531.
α-Bromisocapronylglycylglycinester $C_{12}H_{21}N_2BrO_4$ 1560.
Peroxyd des Oximidoessigesters $C_8H_{10}O_6N_2$ 970.
Aminoacetylbisglycylaminoessigsäureäthylester $C_8H_{18}O_5N_4$ 1184.
Betaïn 1202.
Betaïnpikrolonat $C_{15}H_{19}N_5O_7$ 1171.
Alanin (α-Aminopropionsäure) $H_3C.CHNH_2.COOH$ 809, 1590.
Cu-Salz $C_6H_{14}N_2O_5Cu$ 1182.
Nickel-α-aminopropionat $C_6H_{20}N_2O_5Ni$ 1182.
Alaninanhydrid 809.
α-Äthylamidopropionsäure $C_5H_{11}NO_2$ 1173.
α-Acetaminopropionsäure $C_5H_{11}NO_4$ 954.
α, δ-Dibromvalerylalanin $BrCH_2.CH_2.CH_2CHBr.CO.NH.CH(COOH).CH_3$ 1886.
α-Oxy-β-aminopropionsäure 1538.
α, β-Diamidopropionsäure 1532.
Salzsaurer α, β-Diaminopropionsäureäthylester $C_5H_{12}N_2O_2.2HCl$ 1239.
Chloracetylalanin $C_5H_8O_3NCl$ 1183.
Glycylalanin 1183.
Cystin 1183, 2085.
Salzsaures Cysteïn 2085.
Dichloracetylcystin $C_{10}H_{14}N_2S_2O_6Cl_2$ 1183.
Diglycylcystin $C_{20}H_{36}N_8O_{12}S_4$ 1183.
Dibrompropionylcystin $C_{12}H_{18}N_2S_2O_6Br_2$ 1183.
Dialanylcystin $C_{12}H_{22}N_4S_2O_6$ 1184.
Salzsaurer α-Aminobuttersäuremethylester 1239.
Salzsaurer α-Aminobuttersäureäthylester $C_7H_{16}NO_2Cl$ 1239.
β-Aminobuttersäure 1539.
β-Aminobuttersäureäthylester 1239.
γ-Aminobuttersäureäthylester 1239.
Di-α-bromisocapronylcystin $C_{18}H_{30}N_2S_2O_6Br_2$ 1184.
Leucin 809.
Leucinimid 809.
Leucylglycylglycin 809.
α-Bromisocapronylleucin $C_{12}H_{22}O_3NBr$ 1183.
Leucylleucin $C_{12}H_{24}O_3N_2$ 1183.
α-Bromisocapronylleucylglycylglycin $C_{16}H_{28}O_5N_3Br$ 1183.
Dileucylglycylglycin $C_{16}H_{30}O_5N_4$ 118.
Dileucylcystin $C_{18}H_{34}N_4S_2O_6$ 1184.
Lysinpikrolonat $C_{16}H_{24}N_6O_7$ 1172.
Octoglycyl $C_{16}H_{24}O_9N_8$. Chlorhydrat $C_{16}H_{27}O_9N_8Cl$ 1185.
Betaïn 1185.
Betaïnperjodid 1185.
Betaïnhexajodid $C_5H_{12}NO_2J_6$ 1185.
β-Alanin. Äthylester, Methylester 1185, 1186.
α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester 1186.
α-Isonitroso-β-nitraminobuttersäureester 1186.
δ-Trimethylvalerobetaïn 1186.
δ-Trimethylaminovaleriansäure. Hydrobromid $C_8H_{18}O_2NBr$ 1186.
δ-Dimethylaminovaleriansäuremethylester $C_8H_{17}NO_2$ 1187.
δ-Trimethylvalerobetaïn $C_8H_{17}O_2N$ 1187.
Racemisches Leucin 1187.
α-Aminoisocapronsäureäthylester $C_8H_{17}NO_2$ 1187.
α-Aminoisocapronsäure 1187.
r-Leucin 1187.
Diisobutyl-3, 6-diaci-2, 5-piperazin (Leucinimid) $C_{12}H_{22}N_2O_2$ 1187.
Leucin 1187.
Leucylalanin 2084.
Alanylleucin 2084.
Leucylleucin 2084.
d-Isoleucin 1187.
Polypeptide der Diaminsäuren 1188.
Diaminopropionsäuremethylester $C_4H_{10}N_2O_2$ 1188.
Diaminopropionsäuredipeptidmethylester $C_7H_{16}N_4O_3$ 1188.
Lysinmethylester $C_7H_{16}N_2O_2$ 1188.
Lysinanhydrid $C_{12}H_{24}N_4O_2$ 1188.
Histidin 1810.
Histidinanhydrid $C_{12}H_{14}N_6O_2$ 1188.
Argininmethylesterhydrochlorid $C_7H_{16}N_4O_2Cl_2$ 1188.
Isoserin 1188.
Diaminocapronsäure 1188.

Diacetyldiaminovaleriansäureester $C_{11}H_{10}N_2O_4$ 1192.
Kupfersalz des Arginins $C_{12}H_{28}N_{10}O_{10}Cu$ 1200.
Histidin $C_6H_9N_3O_2$ 1202.
Histidincadmiumchlorid $C_6H_{10}N_3O_2CdCl_3$ 1199.
Histidinmethylesterdichlorhydrat $C_7H_{11}N_3O_2$ 1202.
Glycocyamin 1200.
Glycocyamidin 1200.
Guanidinessigsäure 1200.
Glycocyamidinmethyljodid $C_4H_8N_3OJ$ 1200.
Glycocyamidinmethylchlorid $C_4H_8N_3OCl$ 1200.
Methylguanidinessigsäure $C_4H_9N_3O$ 1200.

Aminoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

β-Aminocrotonsäureester 1117.
Hydroxylaminodiacrylestermonohydroxamsäure $C_7H_{14}N_2O_5$ 920.
Hydroxylaminodiacrylsäuredimethylester $C_8H_{15}NO_5$ 920.
cis-α-Methyl-β-guanidinacrylsäure $C_5H_9O_2N_3$ 2019.
trans-α-Methyl-β-guanidinacrylsäure $C_5H_9O_2N_3$ 2019.
Aminohexensäureanhydrid C_6H_9ON 1188.

Aminoderivate der Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Uvitoninsaures Ammonium 954.
Uvitoninsäure 954.
Isoserin (β-Amido-α-oxypropionsäure) 1871.
Acetat des α-Aminoacetessigesters $C_8H_{15}NO_5$ 1241.
Azin des Acetessigesters $C_{12}H_{20}O_4N_2$ 1909.
Azin des Isonitrosoacetessigesters 1909.
Azin des Methylacetessigesters 1909.
Anhydrid der dihydroaminocampholytischen Säure $C_9H_{14}N_2O_2$ 1738.

Aminoderivate der Säuren mit vier und mehr Atomen Sauerstoff.

δ-Trimethylaminopropylmalonsäureester. Hydrobromid $C_9H_{16}O_4NBr$ 1186.
Asparaginsäure 809, 1184.
β, l-Asparaginsäure 271.
Cu-Aspartat (aspartato di rame) 1182.
Chloracetylasparagin $C_6H_9N_2O_4Cl$ 1184.
Chloracetylasparaginsäureester $C_{10}H_{16}O_5NCl$ 1184.
Glycylasparagin $C_{12}H_{22}N_7O_7$ 1184.
Anhydroglycylasparagin $C_6H_9N_3O_3$ 1184.
Anhydroglycylasparaginsäureester $C_8H_{12}O_4N_2$ 1184.
BromisocapronylasparaginC$_{10}H_{17}O_4N_2Br$ 1184.
Leucylasparagin $C_{10}H_{19}O_4N_3$ 1184.
Leucylasparaginsäure $C_{10}H_{18}O_5N_2$ 1184.
Bromisocapronylasparaginsäureester $C_{14}H_{24}O_5NBr$ 1184.
Asparaginmonoglycin $C_6H_{10}O_5N_2$ 1184.
Asparagyldialanin $C_{16}H_{17}O_6N_3$ 1184.
Chlorsuccinyldialanin $C_{10}H_{15}O_6N_2Cl$ 1184.
Diamidoglutarsäure $C_5H_{12}O_4N_2$ 2088.
Glutaminsäure 809.
β-Imino-γ-äthylglutarsäuremonoäthylester $C_2H_5CO_2.CH(C_2H_5).C(:NH).CH_2.COOH$ 1979.
Diamidoadipinsäure $C_6H_{14}O_4N_2$ 2088.
Fumaryldiglycin $C_{12}H_{18}O_6N_2$ 1184.
Fumaryldialanin $C_{10}H_{17}O_6N_2$ 1184.
Fumaryldiasparaginsäureester $C_{20}H_{30}O_{10}N_2$ 1184.
2, 5-Diacipiperazin-3, 6-diessigsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_6N_2$ 1184.
Diacipiperazindiessigsäurediamid $C_8H_{12}O_4N_4$ 1184.
Dimannoxamid $C_{14}H_{28}N_2O_{12}$ 1181.
α-Keto-γ-aminobutan-α, γ-dicarbonsäure $C_6H_{10}NO_5$ 954, 955.
Aminooxybernsteinsäure 2088.
Oxyaminokorksäure 2094.
Dioxydiaminokorksäure $C_8H_{16}N_2O_6$ 2088.
Oxydiaminosebacinsäure 2094.
Diaminotrioxydodecansäure 2088.

Cyanderivate der Säuren.

Cyanderivate der Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Cyanameisensäureester 912.
Cyanmethinsäuren 1190.
Cyanessigsäure 1226.
Cyanessigester 1190, 1192, 1193, 1337, 1977.
Isonitrosocyanessigsäure 123.
Isonitrosocyanessigsäuremethylester 123.
Isonitrosocyanessigsäureäthylester 123.
Cyaniminomethylcyanessigester $C_7H_7N_3O_2$ 1192.
Dicyancyanessigester 1192.
Dicyancyanessigesteracetylacetonlactam $C_{10}H_9N_3O_3$ 1192.

α-Cyan-β-iminobuttersäureäthylester $CH_3.C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$ 1977.
α-Cyan-β-imino-γ-isonitrosobuttersäureäthylester $C_7H_9N_3O_3$ 1977.
α-Cyan-α-methyl-β-iminoisobutylessigsäureäthylester $(CH_3)_2CH.C(:NH).C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$ 1979.
α-Cyan-α-methyl-β-iminovaleriansäureäthylester $C_9H_{14}O_2N_2$ 1978.
α-Cyan-β-iminovaleriansäureäthylester $CH_3.CH_2.C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$ 1978.
α-Cyan-β-imino-n-capronsäureäthylester $CH_3.CH_2.CH_2.C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$ 1979.
n-Heptylcyanessigsäure $C_{10}H_{17}NO_2$ 978.

Cyanderivate der Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Cyanacylessigester 1190.
Acetylcyanessigester 1190, 1193.
Methylamidoacetylcyanessigsäuremethylester $C_7H_{10}N_2O_2$ 1193.
Äthylamidoacetylcyanessigsäureäthylester $C_8H_{10}O_2N_2$ 1193.
Dicyandiacetessigsäure $C_{10}H_{12}N_2O_6$ 1192.
α-Dicyanacetessigester $C_8H_{10}O_3N_2$ 1191.
β-Dicyanacetessigester 1191.
γ-Dicyanacetessigester 1192.
Dicyancyanessigesteracetessigesterlactam $C_{11}H_{11}N_3O_4$ 1192.
Lactam des Dicyandiacetessigesters 1192.
Alcoylacylcyanessigsäureester 1193.
Propionylcyanessigester $C_8H_{11}O_3N$ 1190, 1978.
Cyanpropionylmethylessigsäureäthylester $CH_3.CH_2.CO.C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$ 1978.
Cyanbutyrylessigsäureäthylester $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CN).CO_2C_2H_5$ 1979.
Cyanisobutyrylmethylessigsäureäthylester $(CH_3)_2CH.CO.C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$ 1979.
β-Methyl-β-methoxy-α-cyanacrylsäureester $C_7H_9O_3N$ 1193.
β-Methyl-β-acetoxy-α-cyanacrylsäuremethylester $C_8H_{11}NO_4$ 1193.

Cyanderivate der Säuren mit vier und mehr Atomen Sauerstoff.

Cyanmalonester 1190.
Iminooxalmalonestersäure $C_7H_9NO_6$ 1191.
Cyan(alkyl)malonsäureester 1190.
Dicyanmalonester 1191.
Dicyanmalonestersäure $C_7H_8N_2O_4$ 1191.
Dicyanmalonesterdilactam (Diiminoadipindicarbonsäureesterdilactam) $C_{12}H_{12}N_2O_6$ 1191.
Dimethyliertes Dilactam $C_{14}H_{16}N_2O_6$ 1191.
Diäthyliertes Dilactam $C_{16}H_{20}N_2O_6$ 1191.
Dicyandimalonsäure $C_7H_8N_2O_8$ 1191.
Dicyanmalonacetessigesterlactam $C_{13}H_{16}N_2O_6$ 1191.
Dicyanmalonmethylacetessigesterlactam $C_{14}H_{18}N_2O_6$ 1191.
Dicyanmalonesteracetylacetonlactam $C_{12}H_{14}O_5N_2$ 1191.
Dicyanmalonacetbernsteinsäureesterlactam $C_{17}H_{22}N_2O_8$ 1191.
Cyaniminobernsteinsäureester $C_9H_{12}N_2O_4$ 1191.
Cyandimethylbernsteinsäureester 931.
α-Cyanglutarsäureester 931.
α-Cyan-β-iminoglutarsäuremonoäthylester $C_8H_{10}O_4N_2$ 1977.
α-Cyan-β-iminoglutarsäurediäthylester $C_{10}H_{14}O_{11}N_2$ 1977.
α-Cyan-β-imino-γ-methylglutarsäuremonoäthylester $C_9H_{14}O_4N_2$ 1978.
α-Cyan-β-iminoglutarsäuremonamidmonoäthylester $NH_2.CO.CH_2.C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$ 1978.
α-Cyan-β-imino-γ-methylglutarsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_4N_2$ 1978.
α-Cyan-β-imino-γ-äthylglutarsäuremonoäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2$ 1979.
α-Cyan-β-imino-γ-äthylglutarsäurediäthylester $C_2H_5CO_2.CH(C_2H_5).C(:NH).CH(CN).CO_2C_2H_5$ 1979.
α-Cyan-β-imino-α,γ-dimethylglutarsäurediäthylester $C_2H_5CO_2.CH(CH$ $.C(:NH).C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$ 1978.
α-Cyan-β-imino-α,γ,γ-trimethylglutarsäurediäthylester $C_2H_5CO_2.C(CH$ $.C(:NH).C(CH_3)(CN).CO_2C_2H_5$ 1979.
Cyanacetondicarbonsäuremonoäthylester $C_8H_9O_5N$ 1978.
Cyanacetondicarbonsäurediäthylester $C_{10}H_{13}O_5N$ 1977.
γ-Cyan-pentan-α,γ,ε-tricarboxylsäureäthylester 1565.
β-Cyan-α,α-dimethylbutan-α,β,δ-tricarbonsäureäthylester $COOC_2H_5.CH_2.CH_2.C(CN)(COOC_2H_5).COOC_2H_5$ 931.

Säureamide.

Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

'ormamid 97.
'imethylformiamid 1081.
'ormyldiäthylamin 1081.
'iäthylchlorformamid 1196.
sobutylidendiformamid $C_6H_{12}N_2O_2$ 1196.
.cetamid 97, 811, 851, 1194.
.cettertiärbutylamid $C_6H_{13}ON$. Chlorhydrat $C_6H_{14}ONCl$ 1103.
Iethyläthylacetamid 851.
'iacethydrazid $C_4H_8O_2N_2$ 1942.
'etraacetylhydrazin $C_8H_{12}O_4N_2$ 1942.
'iacetyltrimethylendiamin 2021.
'iacetyltetramethylendiamin $C_8H_{16}N_2O_2$ 2021.
'romdiäthylacetamid (Neuronal) $C_6H_{12}NOBr$ 1195, 1196.
'eronal 1195.
'romäthylpropylacetamid 1195.
'romdipropylacetamid 1195.
Ionochloracetimidchlorid $C_2H_3NCl_2$ 1233.
Ionochlordiacetamid $C_4H_6NO_2Cl$ 1194.
'ichlordiacetamid $C_4H_5NO_2Cl_2$ 1233.
ymm. Dichlordiacetamid $C_4H_5NO_2Cl_2$ 1194.
hloracetyldichloracetamid $C_4H_4NO_2Cl_3$ 1194.
hloracetyltrichloracetamid $C_4H_3NO_2Cl_4$ 1194.
hlorbromdiacetamid $C_4H_5NO_2ClBr$ 1194.
hlorjodacetamid C_2H_3ClJO 980.
'itroacetamid $C_2H_4N_2O_3$ 915, 1203.
'itroacetamidammonium $C_2H_7N_3O_3$ 915.
Ionobromnitroacetamid 1203.
H_4-Salz des Bromnitroacetamids $C_2H_6BrN_3O_3$ 980.
'ibromid des Nitroacetamids $C_2H_2O_3N_2Br_2$ 1203.
'ropylidendiacetamid $C_7H_{14}N_2O_2$ 1196.
'imethyläthylidendiacetamid $C_8H_{16}N_2O_2$ 1196.
Iexylidendiacetamid $C_{10}H_{20}N_2O_2$ 1196.
'anthogenacetamid $C_5H_9NS_2O_2$ 1080.
Iethylxanthogenacetamid $C_4H_7S_2O_2N$ 1080.
'hioacetamid 97.
'hioacetallylamid C_5H_9SN 1401.
'ijodpropionamid 1239.
'hiopropionylallylamid $C_6H_{11}NS$. Bromadditionsprodukt $C_6H_{11}NSBr_2$ 1401.
-Buttersäurehydrazid 1943.
sobutyrylhydrazid $C_4H_{10}ON_2$ 1943.
'iisobutyrylhydrazid $C_8H_{16}O_2N_2$ 1943.
ymm. sek. Butyrylhydrazid 1943.
Acetonisobutyrylhydrazid $C_7H_{14}ON_2$ 1943.
Acetonbutyrylhydrazid $C_7H_{14}ON_2$ 1943.
β-Brombutyramid $CH_3.CHBr.CH_2CONH_2$ 915.
Isobutyrylacetamid $C_6H_{11}NO_2$ 811.
α-Acetylaminothioisobutyramid $C_6H_{12}N_2SO$ 1234.
Valeriansäureamid 851.
Methyläthylessigsäureamid 851.
Trimethylessigsäureamid 851.
α-Dijodcapronsäureamid $C_6H_{11}NOJ_2$ 1239.
Önanthylsäureamid 851.
Laurinsäureamid 851.
Palmitinsäureamid 851.
Dipalmitylhydrazid 1944.
Margarinsäureamid 942.
Stearinsäureamid 851.

Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ und $C_nH_{2n-4}O_2$.

Crotonsäureamid $CH_3.CH:CH.CONH_2$ 915.
γ-Bromcrotonamid $CH_2Br.CHBr.CH_2.CONH_2$ 921.
2,3-Ölsäureamid $C_{18}H_{35}NO$ 925.
α-Campholytsäureamid 931.
r, α-Campholensäureamid 931.
Chaulmoograsäureamid $C_{18}H_{33}ON$ 1065.

Amide der Säuren $C_nH_{2n+2}O_3$.

Glycolsäureamid 1379.

Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

Amide der Kohlensäure.

Urethan 97.
Diäthylurethan $C_7H_{15}NO$ 1196.
Difluoräthylurethan $C_5H_9NO_2F_2$ 1172.
Mannithexaäthylurethan $C_{24}H_{44}O_{12}N_6$ 1123.
Thiourethan 97.
Iminodicarbonsäuremethyläthylester $C_5H_9NO_4$ 1197.
Carboxäthylamid 1197.
Stickstofftricarbonsäure 1197.
Stickstofftricarbonsäureäthyldimethylester $C_7H_{11}NO_6$ 1197.
Stickstofftricarbonsäureäthyldiamylester $C_{15}H_{27}O_6N$ 1197.
Dicarboxäthylglycinester $C_{10}H_{17}O_6N$ 1197.
Hydrazincarbonsäure $CH_4O_2N_2$ 1197.
Hydrazincarbonsaures Hydrazin 1197.
Äthylxanthogensäure 355.
Dimethylxanthogenamid $SC.OC_2H_5.N(CH_3)_2$ 314.

Diäthylamindiäthyldithiocarbamat $C_9H_{22}N_2S$ 1990.
Harnstoff CH_4ON_2 1148, 1194, 1212, 1214, 2134.
Harnstoffsilber 2082.
Methylcarbamid 1199.
o-Methylacetylisoharnstoff $CH_3CONC(OCH_3)NH_2$ 1409.
o-Methylisobiuret $H_2NCON:C(OCH_3)NH_2$ 1410.
d-Butylharnstoff $C_5H_{12}N_2O$ 1198.
Äthylbutylharnstoff $C_7H_{16}N_2O$ 1198.
Propylbutylharnstoff $C_8H_{18}N_2O$ 1198.
Isopropylbutylharnstoff 1198.
N, d-Dibutylharnstoff $C_9H_{20}N_2O$ 1198.
r, d-Dibutylharnstoff 1198.
Diisobutyl-d-butylharnstoff $C_{13}H_{28}N_2O$ 1198.
Mannaminharnstoff $C_7H_{16}N_2O_6$ 1181.
o-Methylcarbäthoxyisoharnstoff $C_2H_5OCONC(OCH_3)NH_2$ 1409.
o-Methylcarbäthoxyisoharnstoffhydrochlorid 1409.
Ureïde der Dialkylessigsäuren 1220, 1221.
Methyläthylacetylharnstoff $C_6H_{12}O_2N_2$ 1221.
Diäthylacetylharnstoff $C_7H_{14}O_2N_2$ 1221.
Dipropylacetylharnstoff $C_9H_{18}O_2N_2$ 1221.
Diureïde 1219.
Glyoxylureïde 1219.
Ureïn 1212.
Hydantoin 1220.
α, β-Diacetylhydantoin $C_7H_8N_2O_4$ 1220.
α-Methylhydantoin 1220.
β-Acetyl-α-methylhydantoin $C_6H_8N_2O_3$ 1220.
Glycoluriloxycarbonsäure 1231.
Thioharnstoff CH_4N_2S 530, 1199, 2145.
d-Butylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S$ 1198.
N, d-Dibutylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S$ 1198.
Methylbutylthioharnstoff $C_6H_{14}N_2S$ 1198.
Dimethylbutylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S$ 1198.
Äthylbutylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S$ 1198.
Diäthylbutylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S$ 1198.
Propylbutylthioharnstoff $C_8H_{18}N_2S$ 1198.
Isopropylbutylthioharnstoff $C_8H_{18}N_2S$ 1198.
Allylbutylthioharnstoff $C_8H_{16}N_2S$ 1198.
r, d-Dibutylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S$ 1198.
Isobutyl-d-butylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S$ 1198.
Diisobutyl-d-butylthioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2S$ 1198.
Tertiärer Butyl-d-butylthioharnstoff 1198.
Isoamylbutylthioharnstoff $C_{10}H_{22}N_2S$ 1198.
Diisoamylbutylthioharnstoff $C_{15}H_{32}N_2S$ 1198.
Hexylbutylthioharnstoff $C_{11}H_{24}N_2S$ 1198.
1-Azo-3-methyl-5-dimethylhydantoin $C_{12}H_{18}O_4N_6$ 1933.
3-Methyl-5-dimethyl-1-isobuttersäureaminohydantoin $C_{10}H_{17}O_4N_3$ 1933.
5-Dimethyl-3-methyl-1-isobuttersäureamid-2-thiohydantoin $C_{10}H_{17}O_2N_3S$ 1932.
5-Methyl-1-ureïdo-3-äthyl-2-thiohydantoin 1931.
1-Azo-5-dimethyl-3-äthylhydantoin 1933.
3-Äthyl-5-dimethyl-1-isobuttersäureaminohydantoin $C_{11}H_{19}O_4N_3$ 1933.
5-Dimethyl-3-äthyl-1-isobuttersäureamid-2-thiohydantoin $C_{11}H_{19}O_2N_3S$ 1932.
5-Methyl-1-amido-3-allyl-2-thiohydantoin 1931.
5-Dimethyl-3-allyl-1-isobuttersäureaminohydantoin $C_{12}H_{19}O_4N_3$ 1933.
5-Dimethyl-3-allyl-1-isobuttersäureamid-2-thiohydantoin $C_{12}H_{19}O_2N_3S$ 1932.
2-Methyl-4-äthylsemicarbazid $C_{11}H_{11}ON_3$ 2058.
Dimethylthiosemicarbazid $CH_3.N(CS.NH.CH_3).NH_2$ 2057.
2-Methyl-4-allylthiosemicarbazid $CH_3N(CS.NH.C_3H_5).NH_2$ 2057.
Carbohydrazid 1197.
α-Propylaldehydsemicarbazon $C_4H_9N_3O$ 864.
β-Propylaldehydsemicarbazon $C_4H_9N_3O$ 864.
Semicarbazon des r-Milchsäurealdehydacetats $C_6H_{11}O_3N_3$ 865.
Acetolsemicarbazon $C_4H_9O_2N_3$ 864.
Acetolacetatsemicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3$ 865.
Arabinosesemicarbazon $C_6H_{13}N_3O_5$ 1123.
Xylosesemicarbazon $C_6H_{13}N_3O_5$ 1124.
Galactosesemicarbazon $C_7H_{15}N_3O_6$ 1124, 1125.
Mannosesemicarbazon $C_7H_{15}N_3O_6$ 1124. 1125.
Glucosesemicarbazon $C_7H_{15}O_6N_3$ 1124.
Rhamnosesemicarbazon $C_7H_{15}N_3O_5$ 1124, 1125.
Lävulosesemicarbazon 1123.
Maltosesemicarbazon 1123.
Lactosesemicarbazon $C_{13}H_{25}N_3O_{11}$ 1124.

Cellosesemicarbazon $C_{18}H_{35}N_3O_{11}$ 1124.
Glycuronsäuresemicarbazon 946.
Glycoluril $C_4H_6N_4O_2$ 967.
Biuretcadmiumchlorid $C_4H_{10}N_6O_4CdCl_2$ 1199.
Dimethyldiäthyldithiobiuret 314.
Xanthanwasserstoff 1236, 1237.
Persulfocyansäure 1237.
Dimethylpersulfocyanat $C_4H_6N_2S_3$ 1237.
Acetylxanthanwasserstoff $C_4H_4N_2S_3O$ 1237.
Cyanamidodithiokohlensäure 1237.
Dithiocyansäure 1236.
Cyanamidodithiocarbonate $(MeS)_2C:N.CN$ 1236.
Cyanamidodithiokohlensaures Kalium (sog. dithiocyansaures Kalium) $(KS)_2C:N.CN$ 1237.
Carbamidodithiokohlensäuredimethyläther $(CH_3S)_2C:N.CO.NH_2$ 1237.
Thiocarbamidodithiokohlensaures Kalium $(KS)_2C:N.CS.NH_2$ 1237.
Imidothiosulfazolidin 1237.
Cyansenföl $SC:N.CN$ 1237.
Kreatin 1212.
Kreatinin 1212.
Weinsaures Kreatinin $C_{12}H_{22}O_7N_6$ 1201.
Kreatininmethylchlorid $C_5H_{10}N_3OCl$ 1201.
Kreatininmethyljodid $C_5H_{10}N_3OJ$ 1201.
Methylkreatinin $C_5H_9N_3O$ 1201.
Isokreatinin 1201.
β-Alakreatin (β-Guanidinpropionsäure) 1201.
β-Alakreatinin 1201.
Mesitylsäure $C_8H_{12}O_3N$ 1232.

Uracil- und Puringruppe.

Purinbasen 2093, 2135.
Purinbasen der Heringslake 1226.
Harnsäure 1213, 1218, 1222, 1223, 1230, 2135.
Xanthin 1225, 1226, 1228.
Monochlormethylxanthine 1227.
Dichlormethylxanthine 1227.
Trichlormethylxanthine 1227.
Diäthylxanthin $C_9H_{12}O_2N_4$ 1230.
Triäthylxanthin $C_{11}H_{16}O_2N_4$ 1230.
8-Xanthincarbonsäuren 1228.
Heteroxanthin 1213.
Hypoxanthin 1226, 1227.
Thiohypoxanthin (6-Oxy-2-thiopurin) $C_5H_4N_4OS$ 1227.
Coffeïn 1228, 1229.
3′, 8-Dichlorkaffeïn 1230.
7′, 8-Dichlorkaffeïn 1230.
Tetrachlorkaffeïn 1228.
Coffearin 1230.
Guanin $C_5H_5N_5O$ 1226, 2135.
Theophyllin 1226.
Adenin $C_5H_5N_5$ 1225, 1226, 1227, 2135.
2-Aminoadenin (2, 6-Diaminopurin) $C_5H_4N_6$ 1231.
Thioadenin (6-Amino-2-thiopurin) $C_5H_5N_5S$ 1227.
Purpursäure $C_8H_5O_6N_5$ 1224, 1225.
Neutrales purpursaures Natrium 1222.
Murexid $C_8H_8O_6N_6$ 1222, 1224, 1225.
Purpursäuremethylester 1225.
5-Methylpurpursäure $C_9H_7O_6N_5$ 1225.
7-Methylpurpursaures Ammonium (Hydrat) $C_9H_{12}N_6O_7$ 1225.
7-Äthylpurpursaures Ammonium (Hydrat) $C_{10}H_{14}O_7N_6$ 1225.
1, 3-Dimethylpurpursaures Ammonium $C_{10}H_{12}N_6O_6$ 1225.
Isoallitursäure $C_6H_6N_4O_4$ 1220.
β-Nitroisoallitursäure $C_6H_5N_5O_6$ 1220.
α, α-Dimethylisoallitursäure $C_8H_{10}N_4O_4$ 1220.
β-Nitro-α, α-dimethylisoallitursäure $C_8H_9N_5O_6$ 1220.
β-Acetyl-α, α-dimethylisoallitursäure 1220.
Allantoin 1202, 1212, 1218, 1219, 1220, 1231.
β-Methylallantoin $C_5H_8N_4O_3$ 1219, 1220.
Allantosäure 1219.
Allantosaures Kalium $C_4H_7N_4O_4K$ 1219.
Homoallantosäureester $C_7H_{14}N_4O_4$ 1219.
Uroxansäure 1218, 1231.
Na-Uroxanat 1219.
Karnin 1226.
Pyruvil 1219.
Dipyruviltriureïd 1219.
4-Methylhydrouracil 809.
4-Methyluracil 809.
5-Methyluracil 809.
2-Methylmercaptouramil $C_5H_7O_2N_3S$ 2020.
4-Methyl-5-methylaminouracil $C_6H_9O_2N_3$ 2020.
5-Dimethylaminouracil $C_6H_9O_2N_3$ 2020.
Arginin 1202, 2145.
Vernin 1202.
Lysin 1202.
Trigonellin 1202.
Ornithin 1202.
Stachydrin 1202.

Amide der Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Oxamid 1148.
Oxaminsäure 2106.
Dimethoxamid 1594.
Oxalursäureamin 2106.
Diglucoxamid $C_{14}H_{28}N_2O_{12}$ 1180.

Dicarboxäthyloxamäthan $C_{10}H_{15}O_7N$ 1197.
Äthyloxalyloxamäthan $C_8H_{11}O_5N$ 1197.
Äthoxalylcarboxäthyloxamäthan $C_7H_{11}O_5N$ 1197.
o-Methyloxalylisoharnstoff (m-Methylparabansäure) 1411.
Diacetyloxalhydrazid $C_6H_{10}O_4N_4 + 2H_2O$ 1947.
Hexaacetyloxalhydrazid 1947.
Nitromalonamid 1203.
Bromnitromalonamid $C_3H_4O_4N_3Br$ 1203.
Methazonsäure $C_2H_4O_3N_2$ 1203.
Carbamidomalonsäure $C_4H_6N_2O_5$ 1223.
Ureïde der Dialkylmalonsäure 1221.
Ureïd der Diäthylmalonsäure $C_8H_{14}O_4N_2$ 1221.
C-Diäthylmalonylguanidin $C_8H_{13}O_2N_3$ 1221.
Ureïd der Dipropylmalonsäure $C_{10}H_{18}O_4N_2$ 1221.
Dipropylmalonylguanidin $C_{10}H_{17}O_2N_3$ 1221.
Uramil (Aminomalylharnstoff) 1223.
Uramildikalium $C_4H_3O_3N_3K_2$ 1223.
C-Methyluramil $C_5H_7O_3N_3$ 1221.
C-Äthyluramil $C_6H_9O_3N_3$ 1221.
7-Äthyluramil 1223.
7-Acetyluramil 1224.
Barbitursäure 809.
Dibarbiturylmethylamin $C_9H_9N_5O_6$ 1224.
C-Monoalkylbarbitursäuren 1221.
C-Monomethylbarbitursäure $C_5H_6O_3N_2$ 1221.
Brommethylbarbitursäure $C_5H_5O_3N_2Br$ 1221.
C-Monoäthylbarbitursäure $C_6H_8O_3N_2$ 1221.
C-Monopropylbarbitursäure $C_7H_{10}O_3N_2$ 1221.
C-Monoisopropylbarbitursäure $C_7H_{10}O_3N_2$ 1221.
Dialkylbarbitursäuren 1220, 1222.
Dimethylbarbitursäure $C_6H_8O_3N_2$ 1220.
Methyläthylbarbitursäure $C_7H_{10}O_3N_2$ 1220.
C-Diäthylbarbitursäure (Veronal) $C_8H_{12}O_3N_2$ 1220.
C, C-Diäthylbarbitursäure 809.
C-Diäthyl-N-methylbarbitursäure $C_9H_{14}O_3N_2$ 1221.
Tetraäthylbarbitursäure $C_{12}H_{20}O_3N_2$ 1221.
Methylpropylbarbitursäure $C_8H_{12}O_3N_2$ 1221.
Äthylpropylbarbitursäure $C_9H_{14}O_3N_2$ 1221.
Dipropylbarbitursäure $C_{10}H_{16}O_3N_2$ 1221.
Diisobutylbarbitursäure $C_{12}H_{20}N_2O_3$ 1221.
Diisoamylbarbitursäure $C_{14}H_{24}O_3N_2$ 1221.
2-Thio-5-methylbarbitursäure $C_5H_6O_2N_2S$ 2020.
2-Thio-5-äthylbarbitursäure $C_6H_8O_2N_2S$ 2020.
2-Methylmercaptobarbitursäure $C_5H_6O_2N_2S$ 2019.
Diäthylthiobarbitursäure $C_8H_{12}N_2O_2S$ 1221.
2-Methylmercaptoviolursäure $C_5H_5O_3N_3S$ 2020.
Succinimid 1194, 1204, 1417.
Acetylsuccinimid 1563.
Acetyliminosuccinimid $C_6H_8N_2O_3$. Methylderivat 1191.
Acetyliminosuccinaminsäureester $C_8H_{12}N_2O_4$ 1191.
α-Aminoäthylidensuccinimid 1563.
Asparagine 138, 1148, 1202, 1204, 1205, 2153.
α-Asparagin 1204.
β-Asparagin 1204.
β, l-Asparagin 271.
l-Asparagin $C_4H_8N_2O_3 . H_2O$ 1832.
Asparaginsäurediamid $C_4H_9N_3O_2$ 1184.
Asparaginimid $C_4H_6O_2N_2$ 1184.
Asparagincarbonsäuremonamid $C_5H_8N_2O_5$ 1191.
Isosuccinureïd 1221.
Diamid der α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure $C_{10}H_{20}N_2O_2$ 1725.
Maleïnimid $C_4H_3NO_2$ 1881.
Monochlormaleïnmethylimid $C_5H_4O_2NCl$ 1881.
Dichlormaleïnmethylimid $C_5H_3O_2NCl_2$ 1881, 1882.
Chlorbrommaleïnimid 1881.
Chlorbrommaleïnmethylimid $C_5H_3O_2NClBr$ 1882.
Dibrommaleïnimid 1881.
α-Brom-δ-oxyvalerolacton-α-carbonamid $C_6H_8BrNO_4$ 1007.
Glutamin 1148, 1205.
Korksäureamid 851.
α-Campheraminsäure 1739.
β-Campheraminsäure 1739.
Nitrosoderivat der Aminolauronsäure 1738.
Azelaïnsäureamid 851.
Sebacinsäureamid 851.

Amide der Säuren mit fünf und mehr Atomen Sauerstoff.

Oxim des Mesoxamids (Isonitrosomalonamid) 1203.
Alloxan 1214.
Alloxandimethylaminsulfit $C_4H_2N_2O_7SK_2$ 1224.

:ethyluracilimidoalloxan $C_9H_7O_6N_5$ 225.
mid der δ-Dioxypropylmalonsäure $_6H_{12}N_2O_4$ 1007.

Nitrile.

[N]itrile der Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

usäure HCN 556, 557, 558, 559, 60, 561, 562, 563, 1231, 1232, 2076.
ıiumcyanid 620.
›rocyanid 769.
ınkupferammoniakverbindungen 769.
ıercyanid 782, 783.
. Mercuricyanid 778.
ıntrimethylamin $C_4H_{16}N_2$ 1173, 233.
yanäthyldimethylamin $C_5H_{10}N_2$ 173.
yandiäthylamin $C_5H_{10}N_2$ 1173.
yanisopropyldimethylamin $C_6H_{12}N_2$ 173.
yandipropylamin $C_7H_{14}N_2$ 1173.
›utyl-α-cyanäthylamin $C_7H_{14}N_2$ 173.
ogencyanide 1977.
mcyan 1195.
ıyldibromcarbylammoniumchlorid $_3H_6NBr_2Cl$ 1234.
ıyldibrommonocarbylammonium-romid $C_3H_6NBr_3$ 1234.
ıylcarbylamindibromid $C_3H_5NBr_2$ 234.
ıylcarbylaminäthylguanidin $C_6H_{12}N_4$ 234.
ıllquecksilber $C_2O_2N_2Hg$ 819, 847.
ınamid 557, 558.
ınacetylcyanamid 559.
:tonitrile 1232.
:hloracetonitril 1233.
romacetonitril 1194.
mdiacetonitril $C_4H_5N_2Br$ 1986.
roacetonitril 914.
inoacetonitril 1233, 1240.
ıylaminoacetonitril C_4H_8N 1234.
ıylaminobisacetonitril $C_6H_8N_3$ 1234.
thylaminoacetonitril $C_6H_{12}N_2$ 1233.
thylaminopropionitril $C_7H_{14}N_2$ 1233.
ıylaminoisobutylacetonitril $C_8H_{16}N_2$ 234.
cetylaminoisobutyronitril $C_6H_{10}N_2O$ 234.
thylamino-α-isobutylacetonitril $_{10}H_{20}N_2$ 1233.
ıylamino-n-caprylsäurenitril $_{10}H_{20}N_2$ 1234.
thylamino-n-caprylsäurenitril $_{12}H_{24}N_2$ 1233.
romcrotonnitril CH$_2$Br.CH:CH.CN 21.
Campholytsäurenitril $C_8H_{18}CN$ 931.
Campholensäurenitril 1675.
r, α-Campholensäurenitril 931.

Nitrile der Säuren mit drei und mehr Atomen Sauerstoff.

Cyanate 564.
Kaliumcyanat 1234.
Silbercyanat 1235.
Rhodanwasserstoffsäure 1213, 1214, 1215, 1235.
Rhodanate 558, 564, 565, 566, 1235.
Ammoniumthiocyanat 1199.
Rhodansilber 783.
Rhodanquecksilber 778.
Palladiumsulfocyanüre $Pd(CNS)_2$ 797.
Sulfocyanmethyl 224, 809.
Sulfocyanäthyl 224, 809.
Amylsulfocyanat 224.
Methylsenföl 224, 809.
Äthylsenföl 224.
Allylsenföl 224.
Senföl 1236.
Acylthiocyanate 1237.
Peroxysulfocyansäure 2095.
Glycolsäurenitril 1233.
Formiat des Glycolsäurenitrils $C_3H_3O_2N$ 1233.
Acetat des Glycolsäurenitrils 1233.
Propionat des Glycolsäurenitrils 1233.
n-Butyrat des Glycolsäurenitrils 1233.
Xanthogenacetonitril $C_5H_7NS_2O$ 1080.
Acetylmilchsäurenitril $CH_3.CH(OCO.CH_3)CN$ 937.
α-Oxyheptadecylcyanid $C_{18}H_{35}NO$ 942.
Dicyan 555, 556, 561, 1190, 1191, 1192.
Malonnitril 224, 1190.
Pimelinsäurenitril $C_7H_{10}N_2$ 867, 986.
Mesitonnitrilcyanhydrin $C_8H_{12}N_2$ 1232.
Diäthylcyanmethylamin $C_6H_{12}N_2$ 1233.
Dipropylcyanmethylamin $C_8H_{16}N_2$ 1233.
Nitril $CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CN$ 903.
Cyanacetylaceton 1193.
Dicyanacetylaceton 1192.
Cyaniminomethylacetylaceton $C_5H_8N_2O_2$ 1192.
α-Camphernitrilsäure 1732.
α-Camphernitrilsäureanhydrid 1732.
α-Camphernitrilsäureester 1732.

Diazofettverbindungen.

Diazofettsäuren 1240.
Diazofettsäureester 1238.
Hydrazidoameisensäureester 2060.
Diazoessigester 1564.
α-Diazopropionsäureester 1239.
α-Diazopropionsäuremethylester $C_4H_6N_2O_2$ 1239.

α-Diazopropionsäureäthylester $C_5H_{10}O_2$ 1238.
α-Diazobuttersäuremethylester $C_6H_{10}N_2O_2$ 1239.
α-Diazobuttersäureäthylester $C_7H_{12}N_2O_2$ 1239.
α-Diazocapronsäureäthylester $C_8H_{14}N_2O_2$ 1239.
β-Oxy-a-diazopropionsäureäthylester $C_5H_8N_2O_3$ 1240.
Bisdiazoacetessigester $C_{12}H_{18}O_5N_4$ 1240.
Azodiazobisacetessigester $C_{12}H_{19}N_8O_5$ 1242.
Diazobernsteinsäureäthylester $C_8H_{12}N_2O_4$ 1238.
Bisdiazoaceton $C_6H_{10}N_4O_2$ 1241.

Phosphorverbindungen.

Phosphorverbindungen 1242.
Tetramethylphosphoniumjodid 1242.
Tetramethylphosphoniumperjodid $(CH_3)_4PJ:J_2$ 1242.
Phosphine RPH_2 1243.
Platodiammoniakditriäthylphosphinchlorüre 800.
Phosphortrithiocyanat $P(CNS)_3$ 1243.
Phosphoryltrithiocyanat $PO(CNS)_3$ 1243.
Phosphinsuboxyde $(RP)_nO$ 1243.
Perjodid der Monoalkylphosphinverbindung 1243.
Dialkylphosphinsalz 1243.
Perjodid der Dialkylphosphinverbindung 1243.
Perjodid der Trialkylphosphinverbindung 1243.
Phosphinige Säure 1243.
Methyläthylcarbinolunterphosphorige Säure $C_4H_{11}PO_3$ 1245.
Oxyisopropylunterphosphorige Säure $(C_3H_6O)PO_2H_3$ 1244.
Diäthylcarbinolunterphosphorige Säure $C_5H_{13}PO_3$ 1245.
Methylpropylcarbinolunterphosphorige Säure $C_5H_{13}PO_3$ 1245.
Dioxyisopropylunterphosphorige Säure $C_6H_{15}O_4P$ 1244.
Oxyäthylphosphinsäure $C_2H_7PO_4$ 1245.
Oxyisopropylphosphinsäure $(C_3H_6O)PO_3H_3$ 1244.
Diäthylcarbinolphosphinsäure $C_5H_{13}PO_4$ 1245.
Methylpropylcarbinolphosphinsäure $C_5H_{13}PO_4$ 1245.
Oxyisovalerylphosphinsäure 1245.
Anhydroxymethylendiphosphorsäure $O[CH_2.OPO(OH_2)_2]$ 1244.
Methyläthylcarbinolphosphorsäure $C_4H_{11}PO_4$ 1245.

Arsen- und Antimonverbindungen.

Methylarsen CH_3As 1246.
Polymeres Methylarsen 1246.
Äthylarsen 1246.
Trimethylarsinoxyd 1242.
Monomethylarsinige Säure 1246.
Mononatriumsalz der monomethylarsinigen Säure 1246.
Dinatriumsalz der monomethylarsinigen Säure 1246.
Dimethylpyroarsinige Säure $C_2H_8O_3As_2$ 1246.
Kakodylsäure 293, 294, 295, 1247.
Äthylantimonjodid $C_2H_5SbJ_2$ 124..
Triäthylantimonchlorid 1248.

Siliciumverbindungen.

Siliciumderivate 1247.
Äthylsiliciumtrichlorid 1247.
Diäthylsiliciumdichlorid 1247.
Triäthylsiliciumchlorid 1247.
Siliciumtetraäthyl 1247.

Zinnverbindungen.

Alkylzinnverbindung 1247.
Monomethylzinnverbindungen 124..
Monomethylzinnjodid CH_3SnJ_3 124..
Trimethylzinnjodid 1248.
Trimethyläthylstannimethan SnC_5H.. 1248.
Diäthyldimethylstannimethan 124..
Tetraäthylstannimethan $Sn(C_2H_5)_4$ 1248.
Tetraäthylzinn 1247.
Trimethylpropylstannimethan 124..
Dimethyläthylpropylstannimethan 124..
Triäthylpropylstannimethan 1248.
Methyläthyldipropylstannimethan 124..

Magnesium- und Aluminiumverbindungen.

Magnesiumorganische Verbindungen 1242, 1249, 1250.
Magnesiummethyljodid 1173.
Magnesiumäthyljodid 1098.
Magnesiummonobromacetylen $HC:CMgBr$ 1250.
Bernsteinsäureäthylester-$MgBr_2$-Verbindung 1250.
Aluminiumbromalkylverbindungen 1253.

Thalliumverbindungen.

Thalliumdimethylsulfhydrat $Tl(CH_3)_2SH$ 1249.
Thalliumdimethylchlorid $Tl(CH_3)_2Cl$ 1249.

Thalliumdimethylbromid $Tl(CH_3)_2Br$ 1248.
Thalliumdimethyljodid $Tl(CH_3)_2J$ 1249.
Thalliumdiäthylhydroxyd $Tl(C_2H_5)_2OH$ 1249.
Thalliumdiäthylsulfhydrat $Tl(C_2H_5)_2SH$ 1249.
Thalliumdiäthylchlorid $Tl(C_2H_5)_2Cl$ 1249.
Thalliumdiäthylbromid $Tl(C_2H_5)_2Br$ 1249.
Thalliumdiäthyljodid $Tl(C_2H_5)_2J$ 1249.
Thalliumdiäthylcarbonat $[Tl(C_2H_5)_2]CO_3$ 1249.
Thalliumdiäthyldicarbonat $Tl(C_2H_5)_2HCO_3$ 1249.
Thalliumdipropylhydroxyd $Tl(C_3H_7)_2OH$ 1249.
Thalliumdipropylchlorid $Tl(C_3H_7)_2Cl$, Jodid, Nitrat 1249.

Nickelverbindung.

Nickelcarbonyl 1273.

Bleiverbindungen.

Triäthylbleichlorid 2074.
Tetraäthylblei 2074.

Aromatische Reihe.

Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Cyklische Verbindungen 1265, 1266.
Hydroaromatische Substanzen 1267.
Cyklohexan 1429.
1, 1-Dimethylhexahydrobenzol 1265.
1, 3-Dimethylcyklohexan C_8H_{16} 1265.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Tetrahydrobenzol (Cyklohexen) 1267, 1429.
Methylcyklohexene $C_6H_9.CH_3$ 1265, 1611.
Heptanaphtylen 1265, 1267.
Heptanaphtylen-1, 2-(α, β) (Methylcyklohexen-1) 1266, 1712.
Methylcyklohexen-3, 4-($\gamma\gamma$) 1265.
Heptanaphtylen-2, 3 (Methylcyklohexen-2) 1266.
Inaktives Naphtylen-3, 4 1266.
Dekahydronaphtalin 1268.
1-Methylbicyklo-(1, 3, 3)-nonan $C_{10}H_{18}$ 1640.
3-Isopropyl-9-methylbicyklo-(1, 3, 3)-nonan $C_{13}H_{24}$ 1642.
Dimethyldicyklodihexyl 1611.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Δ-1, 3-Dihydrobenzol 1267, 1268.
Dimethylcampholandiën $C_{12}H_{20}$ 1717.
Diäthylcampholandiën $C_{14}H_{24}$ 1717.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Benzol C_6H_6 36, 42, 292, 820, 1254, 1257, 1258, 1259, 1260, 1261, 1267, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1284, 1433, 1878.
Toluol C_7H_8 808, 1271, 1272, 1273, 1319, 1683.
Xylol 1272.
o-Xylol 1273.
m-Xylol 1273, 1274.
p-Xylol 147, 1273.
Äthylbenzol 1645.
p-Methyläthylbenzol 1645.
Mesitylen C_9H_{12} 1271, 1273, 1274, 1276.
Pseudocumol 1273.
Isodurol $C_{10}H_{14}$ 1271.
p-Cymol $C_{10}H_{14}$ 1744, 1751, 1756, 1758, 1766.
m-Cymol $C_{10}H_{14}$ 1753.
n-Butylbenzol 1280, 1281, 1645.
Isobutylbenzol 1276.
Tertiäres Butylbenzol 1275, 1276.
Äthylmesitylen $C_{11}H_{16}$ 1272, 1276.
Isoamylbenzol 1281.
p-Tertiäres Butyläthylbenzol 1645.
Propylmesitylen $C_{12}H_{18}$ 1272, 1276.
Aktives Hexylbenzol (Metho-1[3]-pentylbenzol) $C_{12}H_{18}$ 1285.
Sekundäres Hexylbenzol [Dimetho-(1[1], 1[3])-butylbenzol] $C_{12}H_{18}$ 1279, 1280.
Isobutylmesitylen $C_{13}H_{20}$ 1272.
Isopentylmesitylen $C_{14}H_{21}$ 1272.
Dibutylbenzole 1276.
Tertiäres p-Dibutylbenzol $C_{14}H_{22}$ 1276.
Heptylmesitylen $C_{15}H_{24}$ 1272.
Dihydroabiëten $C_{19}H_{30}$ 1791.
Dodekahydroreten 1791.
Teer 1271, 1313.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

Styrol C_8H_8 1276, 1277, 1279, 1293, 1437.
Δ^2-Styrole 1281.
Allylbenzol 1448.
Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ 1448.
Dimethylstyrol $C_{10}H_{12}$ 1485.
Phenylbuten $C_{10}H_{12}$ 1283.
1-Phenylbuten-2 (Δ^2-Butenylbenzol) $C_{10}H_{12}$. Dibromid 1280, 1281.
Δ^1-Phenylbuten (Δ^1-Butenylbenzol). Dibromid $C_{10}H_{12}Br_2$ 1280.
Metho-(2[1])-propen-(1[1])-yl-benzol $C_{10}H_{12}$ 1278.

α-Phenyl-α-methylpropen $C_{10}H_{12}$ 1293.
β-Tetrahydronaphtalin $C_{10}H_{12}$ 1268.
1-Phenyl-3-methylbuten-2 1281.
1-Phenyl-3-methylbuten-1 $C_{11}H_{14}$. Dibromid 1281.
Amenylbenzol $C_{11}H_{14}$. Dibromid, Nitrosylchlorid 1281.
Isoamenylbenzol $C_{11}H_{14}$. Dibromid $C_{11}H_{14}Br_2$ 1281, 1283, 1284.
Vinylmesitylen $C_{11}H_{14}$ 1272, 1276.
Hexenylbenzol $C_{12}H_{16}$. Dibromid $C_{12}H_{16}Br_2$ 1285.
Δ^1-Hexenylbenzol $C_{12}H_{16}$ 1279.
Δ^2-Hexenylbenzol $C_{12}H_{16}$ 1279.
1-Phenyl-3-methylpenten-2 $C_{12}H_{16}$ 1281, 1282.
Dimethobutenylbenzol 1280.
Dimetho-(1^1, 1^3)-buten-(1^1)-yl-benzol $C_{12}H_{16}$ 1280.
Dimetho-(1^1, 1^3)-buten-(1^2)-yl-benzol $C_{12}H_{16}$. Nitrosylchlorid, Dibromid 1280.
Ätho-(1^1)-metho-(2^1)-propen-(1^1)-yl-benzol $C_{12}H_{16}$. Dibromid 1278.
Ätho-(2^1)-buten-(1^1)-yl-benzol $C_{12}H_{16}$ 1278.
p-Isoamenyltoluol $C_{12}H_{16}$ 1283, 1284.
Propenylmesitylen 1276.
Propo-(1^1)-metho-(2^1)-propen-(1^1)-yl-benzol $C_{13}H_{18}$ 1278, 1279.
Isobutenylmesitylen. Dibromid 1276, 1277.
Pentenylmesitylen $C_{14}H_{20}$. Dibromid $C_{14}H_{20}Br_2$ 1276, 1277.
n-Heptenylmesitylen $C_{16}H_{24}$. Dibromid $C_{16}H_{24}Br_2$ 1276, 1277.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10}.

Phenylacetylen C_8H_6 930.
Styrolene 1279.
$\Delta^{1,3}$-Styrolene 1280.
Phenylallen C_9H_8 1279.
Inden 1345.
Methylinden 1345.
Phenylbutadiën $C_{10}H_{10}$. Dibromid, Tetrabromid 1280, 1564.
1-Phenylbutadiën-(1, 3) $C_{10}H_{10}$ 1298, 1299.
Bisphenylbutadiën 1299.
1-Phenyl-3-methylbutadiën-1, 3 1281.
Dimetho-(1^1, 1^3)-butadiën-(1^1, 1^2)-yl-benzol (Trimethophenylallen) $C_{12}H_{14}$ 1279, 1280.
Octohydroanthracen $C_{14}H_{18}$ 1268.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

Naphtalin $C_{10}H_8$ 45, 85, 96, 97, 809, 1253, 1258, 1274, 1286, 1529.
Naphtalinpikrat $C_{16}H_{11}N_3O_8$ 1264.
Styrodiëne 1279.
Abiëten $C_{18}H_{24}$ 1791.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

Diphenyl $C_{12}H_{10}$ 45, 96, 97, 1258, 1286, 1320, 1433.
2, 2′-Dimethyldiphenyl (Ditolyl) $C_{14}H_{14}$ 1286, 1427.
3, 3′-Dimethyldiphenyl (m-Ditolyl) $C_{14}H_{14}$ 1286, 2031.
4, 4′-Dimethyldiphenyl $C_{14}H_{14}$ 1286.
Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ 42, 1128.
Diphenyläthan $C_{14}H_{14}$ 1290.
Tetrahydroanthracen $C_{14}H_{14}$ 1268.
1, 2-Diphenylpropan $C_{15}H_{16}$ 1290, 1291.
Di-m-tolylmethan $C_{15}H_{16}$ 1272.
Di-p-tolylmethan $C_{15}H_{16}$ 1272.
2, 2′-4, 4′-Tetramethyldiphenyl $C_{16}H_{18}$ 1286.
2, 2′-5, 5′-Tetramethyldiphenyl 1286.
Dixylyle 1286.
Diphenylbutan 1291, 1437.
2, 2′-4, 4′-5, 5′-Hexamethyldiphenyl $C_{18}H_{22}$ 1286.
2, 2′-4, 4′-6, 6′-Hexamethyldiphenyl $C_{18}H_{22}$ 1286.
1, 1-Diphenylheptan 1291.
Diisoamyldiphenylmethan 1487.
Styrotriëne 1279.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

Fluoren $C_{13}H_{10}$ 1659.
Stilben $C_{14}H_{12}$ 42, 1292.
Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ 1663.
Asymm. Diphenyläthylen 1290, 1321.
Diphenylvinylnitrat 1290.
Dihydroanthracen $C_{14}H_{12}$ 1260.
9-Methylfluoren $C_{14}H_{12}$ 1297.
Diphenylenäthan 1659.
Methylstilben $C_{15}H_{14}$ 1292, 1448.
7-Methylstilben $C_{15}H_{14}$ 1665.
9-Äthylfluoren $C_{15}H_{14}$ 1296.
Diphenylpropen $C_{15}H_{14}$ 1290, 1293.
1, 1-Diphenylpropen-1 1290.
1, 2-Diphenylpropen-1 1291.
1,1-Diphenylbuten-1 1291.
Dimethylhydroanthracen 1273.
Dihydroäthylanthracen 1347.
Diphenylcyklopentan $C_{17}H_{18}$ 1665.
Isopropylstilben $C_{17}H_{18}$ 1574.
1, 1-Diphenyl-n-hepten-1. Monobromid 1291.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18}.

Phenanthren $C_{14}H_{10}$ 1260, 1261, 1293, 1296, 1330, 1475.
Anthracen $C_{14}H_{10}$ 163, 1253, 1260, 1261, 1273, 1293, 1294, 1346.
Diphenylenäthen $C_{14}H_{10}$ 1659.
β-Methylanthracen 1272.
Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ 1637.
2, 6-Dimethylanthracen 1274.

somere Dimethylanthracene 1272.
, 3, 5, 7-Tetramethylanthracen 1274.
Dianthracen 163.
Reten $C_{18}H_{18}$ 1261, 1475, 1669.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20}.

Fluoranthen (Idryl) $C_{15}H_{10}$ 1296.
Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ 1274.
Bisdiphenylbutadiën $C_{20}H_{20}$ 1298, 1299.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}.

Chrysofluoren $C_{17}H_{12}$ 2008.
α-Naphtylphenyläthylen $C_{18}H_{14}$ 1321, 2073.
Phenylacenaphtylmethan $C_{19}H_{16}$ 1299, 1300.
Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ 1490, 1611, 1667.
ϑ_2-Benzylacenaphten 1312.
Diphenyldibutadiën $C_{20}H_{18}$ 996, 997.
p-Dibenzylbenzol $C_{20}H_{18}$ 1270.
Triphenyläthan $C_{20}H_{18}$ 1291.
Diphenyl-o-tolylmethan $C_{20}H_{18}$ 1302, 1491.
Diphenyl-m-tolylmethan $C_{20}H_{18}$ 1301, 1491.
Diphenyl-p-tolylmethan $C_{20}H_{18}$ 1302, 1492.
Tri-p-tolylmethan $C_{22}H_{22}$ 1303, 1505.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-24}.

Chrysen $C_{18}H_{12}$ 1260, 1475, 2007.
Diphenylenphenylmethan (Phenylfluoren) $C_{19}H_{14}$ 1297, 1298, 1307.
Diphenyl-p-xylylen $C_{20}H_{16}$ 1270.
α-Phenylstilben $C_{20}H_{16}$. Bromid 1307.
4-Tolylfluoren $C_{21}H_{18}$ 1684.
Triphenyläthylen. Dibromid 1291.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-26}.

2, 2′-Dinaphtyl $C_{20}H_{14}$ 1286.
Retendekahydrür $C_{28}H_{36}$ 1510.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-28}.

Diphenyl-α-naphtylmethan $C_{23}H_{18}$ 1490.
Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ 1664.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-30}.

4, 4′-Diphenyldiphenyl (Benzerythren) $C_{24}H_{18}$ 1287.
Triphenylbenzol $C_{24}H_{18}$ 1196.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-32}.

Diphenyl-α-naphtylmethan $C_{23}H_{18}$ 2074.
Biphenylendiphenylmethan $C_{25}H_{18}$ 1307.
Symm. γ-Diphenyldihydroanthracen $C_{26}H_{20}$ 1294, 1295.
Tetraphenyläthan $C_{26}H_{20}$ 1659.
Dibenzylanthracen $C_{28}H_{24}$ 1295.
Tetrabenzyläthen $C_{30}H_{28}$ 1659.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-34} bis C_nH_{2n-40}.

Symm. γ-Diphenylanthracen $C_{26}H_{18}$ 1294, 1295.
9, 10-Diphenylphenanthren $C_{26}H_{18}$ 1297, 1298.
Diphenylenphenanthren $C_{26}H_{16}$ 1297.
Dibenzalanthracen $C_{28}H_{20}$ 1296.
Tetraphenyl-p-xylol $C_{32}H_{26}$ 1312.
Tetraphenyl-p-xylylen-1, 4-Bisdiphenylmethylencyklohexadiën-(2, 5) $C_{32}H_{24}$ 1270.
Polymeres p-Xylylen 1270.
γ-Triphenyldihydroanthracen $C_{32}H_{24}$ 1269.
β-Isodypnopinakolen $C_{32}H_{24}$ 1664.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-46} und C_nH_{2n-48}.

Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ 1301, 1304, 1306.
Triphenylmethylbromid 1307.
Triphenylmethylsulfat 1307.
Ditriphenylmethylessigester $C_{42}H_{38}O_2$ 1301.
Peroxyde der Triphenylmethanderivate 1304.
Triphenylmethylperoxyd $C_{38}H_{30}O_2$ 1306.
Ditriphenylmethylperoxyd $C_{38}H_{30}O_2$ 1301.
Bistriphenylmethyl 1309.
Hexaphenyläthan 1309, 1310.
Benzhydryltetraphenylmethan $C_{38}H_{30}$ 1310.
Tritolylmethyl 1304.
Hexatolyläthan. Peroxyd $C_{44}H_{42}O_2$ 1304.
Dinaphtylendiphenyläthen $C_{34}H_{20}$ 2008.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-54} bis C_nH_{2n-78}.

Hexaphenyl-p-xylol $C_{44}H_{34}$ 1310.
Bimolekulares Dibenzalanthracen $C_{56}H_{40}$ 1295, 1296.
Tribenzyldekacyklen (Tribenzyltrinaphtylenbenzol) $C_{57}H_{36}$ 1312.

Ozonide.

Ozonide 1282, 1283.
Ozobenzol $C_6H_6O_9$ 1275.
Benzoltriozonid 1275.
Ozonid $C_9H_{16}O_4$ 842.

1-Phenylbuten-2-ozonid 1283.
1-Phenyl-3-methylbuten-(2)-ozonid 1283.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Fluorderivate.

Fluorbenzol 1322, 1323.
o-Fluortoluol 1322.

Chlorderivate der C_nH_{2n-2}.

Dekahydromonochlornaphtalin $C_{10}H_{17}Cl$ 1268.
Dekahydrodichlornaphtalin $C_{10}H_{16}Cl_2$ 1268.

Chlorderivate der C_nH_{2n-4}.

3, 5-Dichlor-1, 1-dimethyl-4-dihydrobenzol 1314.

Chlorderivate der C_nH_{2n-6}.

o-Dichlorbenzol 1322, 1337.
m-Dichlorbenzol 1337.
p-Dichlorbenzol 93, 1324, 1337.
Monochlortoluol 1325.
m-Chlortoluol 1343.
Dichlortoluol 1325.
Trichlortoluol 1326.
2, 3, 4, 5-Tetrachlortoluol 1327.
2, 3, 4, 6-Tetrachlortoluol $C_7H_4Cl_4$ 1327.
2, 3, 5, 6-Tetrachlortoluol 1327.
Benzylchlorid 1525.
Benzylidenchlorid 1329.
p-Chlorbenzylchlorid 1328.
Chlorid des Dimethylbenzylcarbinols 1278.
Chlorid des Diäthylbenzylcarbinols 1278.
Chlorid des Isopropylmesitylcarbinols 1277.
Chlorid des Phenylisopropyläthylcarbinols 1278.
Tetrahydromonochlornaphtalin $C_{10}H_{11}Cl$ 1268.

Chlorderivate der C_nH_{2n-10}.

Octohydromonochloranthracen $C_{14}H_{17}Cl$ 1268.
Octohydrodichloranthracen $C_{14}H_{16}Cl_2$ 1268.

Chlorderivate der C_nH_{2n-12}.

Hexahydrodichloranthracen $C_{14}H_{14}Cl_2$ 1268.

Chlorderivate der C_nH_{2n-14}.

3, 3'-Dichlordiphenyl $C_{12}H_8Cl_2$ 128[illegible], 1320.
2, 2'-4, 4'-Tetrachlordiphenyl $C_{12}H_6Cl_4$ 1287.
3, 4, 3', 4'-Tetrachlordiphenyl $C_{12}H_6Cl_4$ 1320.
2, 2', 4, 4', 6, 6'-Hexachlordiphenyl $C_{12}H_4Cl_6$ 1287.
Benzophenonchlorid $C_{13}H_{10}Cl_2$ 130[illegible], 1328, 1329, 1487.
Diphenylenchlormethan $C_{13}H_9Cl$ [illegible]
1, 3-Diphenyl-2-chlorpropylen $C_{15}H_{13}Cl$ 1657.

Chlorderivate der C_nH_{2n-16}.

Dichloranthracen 1260.
9, 10-Dichlorphenanthren 1321.

Chlorderivate der C_nH_{2n-22}.

Triphenylchlormethan $C_{19}H_{15}Cl$ 13[illegible]
p-Chlortriphenylcarbinolchlorid 130[illegible]
Diphenyl-o-tolylchlormethan $C_{20}H_{17}Cl$ 1491.
Diphenyl-p-tolylcarbinolchlorid (Diphenyl-p-tolylchlormethan) $C_{20}H_{17}Cl$ 1305, 1492.
Di-p-tolylphenylcarbinolchlorid (Ditolylphenylchlormethan). Carbi[illegible] Peroxyd $C_{42}H_{38}O_2$ 1305.
Tri-p-tolylcarbinolchlorid (Tritolylchlormethan) $C_{22}H_{21}Cl$ 1302, 13[illegible], 1304, 1305, 1505.
Tri-p-tolylchlormethanaluminiumchlorid $C_{22}H_{21}ClAlCl_3$ 1505.

Chlorderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

Diphenyl-α-naphtylcarbinolchlorid 1305.
Tetraphenyl-p-xylylenchlorid $C_{32}H_{24}Cl_2$ 1311.
γ-Dichlor-γ-diphenyldihydroanthracen $C_{26}H_{18}Cl_2$ 1295.

Bromderivate der C_nH_{2n}.

Heptanaphtylendibromid $C_7H_{12}Br_2$ 1266.
3-Brom-1, 1-dimethylhexahydrobenzol 1265.

Bromderivate der C_nH_{2n-2}.

1, 4-Dibrom-Δ-2-tetrahydrobenzol [illegible]
Dichlordibromdimethyltetrahydrobenzol 1315, 1318.
3, 5-Dichlor-2, 4, 5-tribrom-1, 1-dimethyl-Δ-5-tetrahydrobenzol $C_8H_9Cl_2Br_3$ 1315, 1317.

Bromderivate der C_nH_{2n-4}.

3-Dibromhydrobenzol 1267.

Bromderivate der C_nH_{2n-6}.

mbenzol C_6H_5Br 96.
ibrombenzol $C_6H_4Br_2$ 93, 286.
bromchlorbenzol 1339.
Bromtoluol 1493.
romtoluol 286.
ylendibromid (1, 4-Dibrommethyl-enzol) 963.
-Dibromtoluol 1343.
bromtoluole 1258.
rombenzylchlorid $C_6H_4Br . CH_2Cl$ 328.
mares Phenyläthylbromid C_8H_9Br 437.
m-o-xylol 1344.
ylylenbromid (1, 2-Dibrommethyl-enzol) 964.
-Dichlor-4-brom-o-xylol $C_8H_7Cl_2Br$ 315, 1317, 1318.
-Dichlor-6-brom-o-xylol $C_8H_7Cl_2Br$ 318.
-Dichlor-4, 6-dibrom-o-xylol $C_7H_6Cl_2Br_2$ 1316, 1317.
Xylylenbromid (1, 3-Dibrommethyl-enzol) $C_6H_5 . C_2H_4Br_2$ 964.
ylylenbromid 963, 1270.
etrabromxylol 1270.
Iexabrom-p-xylol $C_8H_4Br_6$ 1270.
mares Phenylpropylbromid 1437.
romisodurol $C_{10}H_{12}Br_2$ 1271.
romäthylmesitylen 1272.
-Dibromisoamyltoluol $C_{12}H_{16}Br_2$ 284.
rabromid des Trimethophenylallens 280.
mid des Isobutylmesitylens 1272.
romisopentylmesitylen 1272.

Bromderivate der C_nH_{2n-8} bis C_nH_{2n-12}.

Bromstyrol 1448.
rahydromonobromnaphtalin 1268.
romtetrahydronaphtalin 1355.
romtetrahydronaphtalin 1355.
hlor-β-bromisoamenylbenzol $C_{11}H_{12}ClBr$ 1284.
hlor-β-bromisoamenyltoluol $C_{12}H_{14}ClBr$ 1284.
ohydromonobromanthracen $C_{14}H_{17}Br$ 1268.
ohydrodibromanthracen $C_{14}H_{16}Br_2$ 268.
xahydrodibromanthracen $C_{14}H_{14}Br_2$ 268.

Bromderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

3, 3′-Dibromdiphenyl $C_{12}H_8Br_2$ 1287.
3, 3′-Dichlor-4, 4′-dibromdiphenyl $C_{12}H_6Cl_2Br_2$ 1320.
α-Methylstilbendibromid $C_{15}H_{14}Br_2$ 1292.
Dibromfluoren $C_{13}H_8Br_2$ 1331.
p-Bromdiphenyläthylen $C_{14}H_{11}Br$. Monobromid 1321.
α-Tolandibromid $C_{14}H_{10}Br_2$ 1947.
Diphenyl-β-brompropen $C_{15}H_{13}Br$ 1293.
9, 10-Dibromphenanthren $C_{14}H_8Br_2$ 1321, 1322.
β-Dibromphenanthren 1331.
3, 9- oder 3, 10-Dibromphenanthren $C_{14}H_8Br_2$ 1331.
Dibromanthracentetrabromid 1329.
2, 6, 9, 10-Tetrabromanthracen 1330.
as-1-Phenyl-1, α-naphtyl-2-bromäthylen $C_{18}H_{13}Br$ 2073.
Triphenylbrommethanpentabromid 1307.
Tri-p-tolylbrommethan $C_{22}H_{21}Br$ 1303, 1304, 1505.
Tritolylbrommethanpentabromid. Perjodid, Tetrajodid, Pentajodid 1303.
Diphenyl-p-xylylenbromid 1270.
Monobromdibenzylanthracen $C_{30}H_{21}Br$ 1295.
Tetraphenyl-p-xylylenbromid $C_{32}H_{24}Br_2$ 1270.
Diphenylobrommethyltetraphenylmethan $C_{38}H_{29}Br$. Carbinol $C_{38}H_{30}O$ 1310.

Jodderivate der C_nH_{2n-6}.

m-Dijodbenzol $C_6H_4J_2$ 1331, 1332.
Bromjodbenzole 1287.
p-Tolyljodid 1302.
2-Chlor-6-jodtoluol C_7H_6JCl 1320.
2-Brom-6-jodtoluol C_7H_6JBr. Benzoylderivat, Acetylderivat 1320.
2, 6-Dijodtoluol $C_7H_6J_2$ 1320.
1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzol $C_9H_{11}J$ 1334.

Jodderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

3, 3-Dichlor-4, 4′-dijoddiphenyl $C_{12}H_6Cl_2J_2$ 1320.
Tritolylcarbinoljodid $C_{22}H_{21}J$ 1303.
Tritolyljodmethanperjodid $C_{22}H_{21}J_3$ 1303, 1505.
Triphenylbrommethanpentajodid 1307.

Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen.

m-Jodjodosobenzol $C_6H_4J(JO)$ 1332.
m-Dijodosobenzol $C_6H_4(JO)_2$ 1332.

1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol $C_9H_{11}JO$ 1334.
m-Jodjodobenzol $C_6H_4JJO_2$ 1332.
m-Jodphenyljodidchlorid $C_6H_4JJCl_2$ 1332.
m-Dijodobenzol $C_6H_4(JO_2)_2$ 1332.
m-Phenylendijodidtetrachlorid $C_6H_4(JCl_2)_2$ 1332.
m-Phenylendijodidtetracetat $C_{14}H_{16}O_4J_2$ 1332.
1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzol $C_9H_{11}JO_2$ 1334.
1-Methyl-3-äthylphenyl-4-jodidchlorid $C_9H_{11}JCl_2$ 1334.
m-Chlorphenylphenyljodiniumhydroxyd $C_{12}H_{10}OClJ$ 1331.
Di-m-chlorphenyljodiniumhydroxyd $C_{12}H_9OCl_2J$ 1331.
Phenyl-m-bromphenyljodinium-hydroxyd $C_{12}H_{10}OJBr$ 1333.
Di-m-bromphenyljodiniumhydroxyd $C_{12}H_9OJBr_2$ 1333.
Phenyl-m-jodphenyljodiniumhydroxyd $C_{12}H_{10}OJ_2$ 1332.
Di-m-jodphenyljodiniumhydroxyd $C_{12}H_9OJ_3$ 1332.
Joddi-m-jodphenyljodiniumhydroxyd $C_{12}H_8OJ_4$ 1332.
Di-m-jodphenyl-m-phenylendijodinium-hydroxyd $C_{18}H_{12}O_2J_4$ 1332.
Dichloräthyl-m-jodphenyljodinium-chlorid $C_8H_7Cl_3J_2$ 1332.
o-Tolyl-m-bromphenyljodinium-hydroxyd $C_{13}H_{12}OJBr$ 1333.
p-Tolyl-m-bromphenyljodinium-hydroxyd $C_{13}H_{12}OJBr$ 1333.
α-Naphtyl-m-bromphenyljodinium-hydroxyd $C_{16}H_{12}OJBr$ 1334.
Dichloräthyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumchlorid $C_{11}H_{14}JCl_3$ 1335.
Di-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodinium-hydroxyd $C_{18}H_{22}JO$ 1334.
Monojoddi-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumhydroxyd $C_{18}H_{22}J_2O$ 1334.
o-Tolyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumhydroxyd $C_{16}H_{19}JO$ 1335.

Nitroderivate.

Nitroderivate der C_nH_{2n-6}.

Nitroderivate des Benzols.

Aromatische Nitrokörper 1336, 1337, 1338.
Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ 249, 325, 1335, 1336, 1337, 1454, 1737, 2029, 2132.
m-Fluornitrobenzol $C_6H_4FNO_2$ 1322.
p-Fluornitrobenzol $C_6H_4FNO_2$ 97, 1322.
m-Nitrochlorbenzol 324.
p-Nitrochlorbenzol 97, 1378.
1, 4-Dichlor-3-nitrobenzol 1337.
o, m-Dichlornitrobenzol Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 2 1324.
1, 2-Dichlor-4-nitrobenzol 1337.
1, 3-Dichlor-4-nitrobenzol 1325, 1337.
s, m-Dichlornitrobenzol Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 5 1325.
o, o-Dichlornitrobenzol 1324.
Dijodnitrobenzol $NO_2C_6H_3.J_2$ 1378.
Dinitrobenzol 1338.
o-Dinitrobenzol 325, 1337.
1-Chlor-3, 4-dinitrobenzol 1288.
Benachbartes Dinitrodichlorbenzol $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$ 1337.
1, 2-Dichlor-4, 5-dinitrobenzol 1337.
m-Dinitrobenzol (2, 4-Dinitrobenzol) 1337.
Dinitrobenzol. Verb. $C_6H_4N_2O_4.AlCl_3$ 806.
Fluordinitrobenzol 1323.
1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol 1288, 1325.
1, 4-Dichlor-4, 6-dinitrobenzol 1337.
1, 3-Dichlor-4, 6-dinitrobenzol 1337.
1, 4-Dichlor-3, 5-dinitrobenzol 1337.
Trichlordinitrobenzol 1340.
Tetrachlordinitrobenzol $C_6Cl_4(NO_2)_2$ 1338.
Bromdinitrobenzol 1394.
Bromdinitrobenzol-1, 3, 4 1441.
s-Tribromdinitrobenzol 1343.
Tribromchlordinitrobenzol $C_6Br_3Cl(NO_2)_2$ 1339.
Dijoddinitrobenzol $C_6H_2J_2(NO_2)_2$ [illegible] 1340.
1, 3, 5-Trijod-2, 4-dinitrobenzol $C_6HJ_3(NO_2)_2$ 1339, 1340.
p-Dinitrobenzol 325, 1337.
1-Chlor-2, 4, 6-trinitrobenzol 1288.
s-Trichlortrinitrobenzol $C_6Cl_3(NO_2)_3$ 1340.

Nitroderivate des Toluols.

o-Nitrotoluol 1340. Verb. $C_7H_7NO_2.AlCl_3$ 806.
1-Methyl-2-chlor-6-nitrobenzol 1256.
2, 3, 4, 5-Tetrachlor-6-nitrotoluol $C_7H_3O_2NCl_4$ 1327.
1-Methyl-2-brom-6-nitrobenzol 1256.
1-Methyl-2-jod-6-nitrobenzol 1257.
m-Nitrotoluol 1341.
2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-nitrotoluol $C_7H_3O_2NCl_4$ 1327.
p-Nitrotoluol 97, 1341.
o-Chlor-p-nitrotoluol 1342.
p-Nitrobenzylchlorid 1329.
2, 3, 5, 6-Tetrachlor-4-nitrotoluol $C_7H_3O_2NCl_4$ 1327.
Nitrojodtoluol 1320.
Dinitrotoluol 1341.
2, 4-Dinitrotoluol 325.
2, 6-Dinitrotoluol 1342.
Chlordinitrotoluol $C_7H_5N_2O_4Cl$ 1342.
o, p-Dinitrobenzylchlorid 1427.

·Dibrom-2, 4-dinitrotoluol
$_7H_4O_4N_2Br_2$ 1343.
ortrinitrotoluol $C_7H_4O_6N_3Cl$ 1343.
hlortrinitrotoluol $C_7H_3N_3O_6Cl_2$
340.
-Dibrom-2, 4, 6-trinitrotoluol 1343.

Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

·Dichlor-4-brom-6-nitro-o-xylol
$_8H_4O_2NCl_2Br$ 1316, 1317.
-Dichlor-4, 6-dinitro-o-xylol
$_8H_6O_4N_2Cl_2$ 1317, 1318.
hlor-2, 4, 6-trinitroxylol 1340.
nitro-m-xylol 1265.
olylnitromethan $C_8H_9NO_2$ 1344.

;roderivate der $C_{13}H_{20}$ bis $C_{16}H_{26}$.

rochlorid des Isobutenylmesitylens
$_{13}H_{18}NOCl$ 1277.
rosochlorid des Pentenylmesitylens
277.
rosochlorid des Heptenylmesitylens
$_{16}H_{24}NOCl$ 1277.

itroderivate der C_nH_{2n-8} bis C_nH_{2n-26}.

troderivate des Styrols.

litrostyrol (Benzylidennitromethan)
345, 1613.
enzylidennitroäthan 1613.
rodimethylstyrol $C_{10}H_{11}NO_2$ 1485.

tronaphtaline.

romdinitrotetrahydronaphtalin 1355.
romdinitrotetrahydronaphtalin 1355.
ronaphtaline 1459.
litronaphtalin 325.
-Dinitronaphtalin 1337, 1346.
-Dinitronaphtalin 1460.
-Dinitronaphtalin 1337, 1346, 1797.

itroderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

roinden $C_9H_7NO_2$ 1345.
ennitrit 1345.
romethylinden 1345.
litrobiphenyl $C_{12}H_8O_4N_2$ 1693.
litrobiphenyl 1693.
litrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}NO_2$
329.
litro-o′-chlordiphenylmethan
$_{13}H_{10}NO_2Cl$ 1329.
litro-p′-chlordiphenylmethan
$_{13}H_{10}NO_2Cl$ 1329.
litrophenylcarbinolchlorid
$_{19}H_{14}O_2NCl$ 1668.
litrobenzophenonchlorid $C_{13}H_9O_2NCl_2$
668.
p-Nitro-o′-bromdiphenylmethan
$C_{13}H_{10}NO_2Br$ 1329.
p-Nitro-p′-bromdiphenylmethan
$C_{13}H_{10}NO_2Br$ 1329.
Dinitroditolyl $C_{14}H_{12}N_2O_4$ 1427.
ω, ω_1-Dinitro-α, β-diphenyl-β-butan
$C_{17}H_{15}O_4N_2$ 1345.
Benzylidenphenylnitromethan
$C_{14}H_{11}O_2N$ 1614.
cis-o, o_1-Dichlor-p, p_1-dinitrostilben
$C_{14}H_8O_4N_2Cl_2$ 1342.
trans-o, o_1-Dichlor-p, p_1-dinitrostilben
$C_{14}H_8O_4N_2Cl_2$ 1342.
Tetranitrostilben 1427.
Hydroanthracennitrit 1347.
Dihydronitroanthranylchlorid
$C_{14}H_{10}Cl(NO)_2$ 1346.
Dihydrodinitroanthracen $C_{14}H_{10}(NO_2)_2$
1347.
Dihydrotrinitroanthracen $C_{14}H_9O_6N_3$
1346.
Dihydrotrinitroäthylanthracen
$C_{16}H_{13}O_6N_3$ 1347.
Untersalpetersäureanthracen 1347.
Salpetersäureanthracen 1347.
Nitroanthracen $C_{14}H_9(NO_2)$ 1346, 1347.
Dinitroanthracen $C_{14}H_8O_4N_2$ 1347.
Nitroäthylanthracen 1347.
Nitrophenanthrene 1346.
9, 10-Bromnitrophenanthren 1330.
10-Nitrophenanthrendibromid 1330.
Trinitrotriphenylmethan $C_{19}H_{13}N_3O_6$
1301.
Tri-p-nitrotriphenylcarbinolchlorid
1305.
Hexanitrotri-p-tolylmethan $C_{22}H_{16}O_{12}N_6$
1506.
Tetranitroverb. des Tetrabenzyläthers
$C_{30}H_{24}O_8N_4$ 1659.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Sulfinsäuren.

Sulfinsäuren 1348.
Benzolsulfinsäure 896.
o-Toluolsulfinsäure 896.
p-Toluolsulfinsäure. Phenylhydrazinsalz 1348, 1349.
Naphtalin-α-sulfinsäure 896.

Sulfonsäure.

Benzolsulfonsäuren.

Benzolsulfonsaures Ammonium 896.
Benzolsulfonsaures Methylamin 896.
Benzolsulfonsaures Äthylamin 896.
Benzolsulfonsaures Diäthylamin 897.
Benzolsulfonsäuremethylester 896.
Benzolsulfonsäureäthylester 896, 897.
Benzolsulfonsäurepropylester 896.
Benzolsulfonsäurebutylester 896.

Benzolsulfonsäurechlorid 1674.
Benzolsulfondichloramid $C_6H_5SO_2.NCl_2$ 1349.
Sulfonchloralkylamide 1350.
Benzolsulfonchlormethylamid $C_6H_5SO_2.NCl.CH_3$ 1350.
Benzolsulfonchloräthylamid $C_8H_{10}SO_2.NCl$ 1350.
Benzolsulfamidomethanschwefligsaures Na $C_6H_5SO_2NHCH_2SO_2Na$ 1518.
Benzolsulfamidoessigsäure $C_6H_5SO_2NHCH_2COOH$ 1518.
Benzolsulfamideacetonitril $C_6H_5SO_2NHCH_2CN$ 1518.
Benzolsulfamidoacetonitrilkalium $C_6H_5SO_2NKCH_2CN$ 1518.
Benzolsulfo-d-isoleucin $C_{12}H_{17}NO_4S$ 1187.
m-Benzoldisulfamidomethanschwefligsaures Na $C_6H_4(SO_2NHCH_2SO_2Na)$ 1518.
m-Benzoldisulfamidoacetonitril $C_6H_4(SO_2NHCH_2CN)_2$ 1518.
m-Benzoldisulfamidoessigsäure $C_6H_4(SO_2NHCH_2COOH)_2$ 1519.
Methylen-m-benzoldisulfamid $C_7H_8N_2S_2O_4$ 1519.
Dibenzolsulfonylcadaverin $C_{17}H_{22}N_2O_4$ 1175.
Methylbenzolsulfocyanamid $C_8H_8.SO_2N_2$ 1398.
Äthylbenzolsulfocyanamid $C_9H_{10}SO_2N_2$ 1398.
Benzolsulfonylisocyanat $C_7H_5SO_3N$ 1350.
Benzolsulfonylurethan $C_9H_{11}SO_4N$ 1350.
N-Benzolsulfoderivat des Pinacolinnitrimins $C_{12}H_{16}N_2O_4S$ 1104.
Benzolsulfonylharnstoff $C_7H_8O_3N_2S$ 1351.
N-Acetyl-N′-benzolsulfonylharnstoff $C_9H_{10}SO_4N_2$ 1351.
N, N′-Dibenzolsulfonylharnstoff $C_{13}H_{12}S_2O_5N_2$ 1351.
Benzolsulfoaminomethyläthylketon $C_9H_{11}O_3NS$ 1189.
Glucosebenzolsulfohydrazon 1125.
p-Jodbenzolsulfonsäure 1287.
p-Jodbenzolsulfonsäurechlorid 1287.
m-Nitrobenzolsulfondichloramid $C_6H_4SO_4.N_2Cl_2$ 1349.
m-Nitrobenzolsulfonchlormethylamid $C_7H_7SO_4N_2Cl$ 1350.
Benzol-m-disulfontetrachloramid $C_6H_4(SO_4.NCl_2)_2$ 1350.

Toluolsulfonsäuren.

o-Toluolsulfamid 1351.
o-Toluolsulfondichloramid $C_7H_7SO_2.NCl_2$ 1349.
4-Nitrotoluol-2-sulfoglycin $C_9H_{10}N_2O_6S$ 1182.
r. 4-Nitrotoluol-2-sulfoglutaminsäure $C_{12}H_{14}N_2O_8S$ 1182.
p-Toluolsulfamid 1351.
p-Toluolsulfondichloramid $C_7H_7SO_2.NCl_2$ 1349.
p-Toluolsulfonchlormethylamid $C_8H_{10}SO_2.NCl$ 1350.
o-Nitrotoluol-p-sulfondichloramid $C_7H_6SO_4.N_2Cl_2$ 1349.
4-Nitrotoluol-4-sulfoalanin $C_{10}H_{12}N_2O_6S$ 1182.
β-Methyl-β, p-toluolsulfooxy-α-cyanacrylsäuremethylester $C_{12}H_{13}O_5NS$ 1193.
Benzylsulfosäuren 1351.
Chlorbenzylsulfosäuren 1351.

Sulfonsäuren höherer Glieder.

Sulfosäure des Propylmesitylens 127[illegible]
α, 2-Cymolsulfosäure $C_{10}H_{13}SO_3H$ 12[illegible]
Sulfosäure des Isobutylmesitylens 127[illegible]
Sulfosäure des Isopentylmesitylens 1272.
Hexylbenzolsulfosäure $C_6H_{13}.C_6H_4.SO_3H$ 1280, 1285.

Naphtalinsulfonsäuren.

Tetrahydronaphtalin-1-sulfonchlorid 1356.
Naphtalin-1-sulfondichloramid $C_{10}H_7SO_2.NCl_2$ 1350.
α-Naphtalinsulfonchlormethylamid $C_{11}H_{10}SO_2.NCl$ 1350.
β-Naphtalinsulfonchlormethylamid 1350.
β-Naphtalinsulfonchlorpropylamid $C_{13}H_{14}SO_2.NCl$ 1350.
β-Naphtylsulfohydrazid 1125.
l-Arabinose-β-naphtylsulfohydrazon 1125.
d-Glucose-β-naphtylsulfohydrazon 11[illegible]
Dinaphtalin-β-sulfohistidin $C_{26}H_{21}N_3O_6S_2$ 1202.
1, 2-Naphtalinchlorsulfosäure $C_{10}H_6ClSO_3H$ 1388.
Naphtalin-2, 7-disulfontetrachloramid $C_{10}H_6(SO_2.NCl_2)_2$ 1350.

Stilbensulfosäure und Anthracensulfonsäure.

p, p_1-Dinitrostilben-o, o_1-disulfosäure 1342.
Anthracen-α-monosulfosäure 1695.

Thiosulfonsäuren.

Benzolthiosulfonacetessigester 1352.
p-Chlorphenylthiosulfonacetessigester $C_{12}H_{13}S_2O_5Cl$. Hydrazid $C_{18}H_{24}S_2O_4$[illegible] 1353.
p-Bromphenylthiosulfonacetessigester $C_{12}H_{13}BrS_2O_5$. Hydrazid $C_{22}H_{21}BrS_2O_3N_4$ 1353.
p-Jodbenzolthiosulfonsäure 1353.

Jodphenylthiosulfonacetessigester $C_{12}H_{13}J.S_2O_5$. Hydrazid $C_{22}H_{21}J.S_2O_3N_4$ 1353.
Brombenzolthiosulfonsaures Na $C_6H_4BrS_2O_2Na$ 1353.
Tolylthiosulfonacetessigsäureäthylester $C_{13}H_{16}S_2O_5$ 1352.
Tolylthiosulfonacetessigsäureäthylester $C_{13}H_{16}S_2O_5$ 1351.
3,4-m-xylylthiosulfonsaures Na $C_8H_9S_2O_2Na$ 1353.
3,4-(m)-Xylylthiosulfonacetessigester $C_{14}H_{18}S_2O_5$. Hydrazid $C_{24}H_{26}N_4S_2O_3$ 1353.
Naphtylthiosulfonacetessigester. Hydrazid $C_{26}H_{24}S_2O_3N$ 1342.
Naphtylthiosulfonacetessigester 1352.

Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Derivate der C_nH_{2n}.

yklohexylamin $C_6H_{11}NH_2$ 1353, 1354.
yklohexyldimethylamin $C_6H_{11}.N(CH_3)_2$ 1354.
yklohexyläthylamin $C_6H_{11}.NH:C_2H_5$ 1354.
yklohexyldiäthylamin $C_6H_{11}.N(C_2H_5)_2$ 1354.
icyklohexylamin $(C_6H_{11})_2NH$ 1353, 1354.
imethocyklohexylamin 1354.
exahydro-m-toluidin $CH_3.C_6H_{10}.NH_2$ 1354.

Aminoderivate der C_nH_{2n-6}.

romatische Amine 1377.
nilinderivate.
nilin $C_6H_5NH_2$ 266, 268, 296, 1243, 1353, 1354, 1367, 1377, 1393, 1398, 1468, 2032.
thylsulfonsaures Anilin 897.
enzolsulfosaures Anilin $C_6H_5.SO_2.O.NH_3(C_6H_5)$ 897.
-Fluoranilin $C_6H_4FNH_2$ 1322.
-Chloranilin 296, 1377.
romanilin 262.
-Bromanilin 296.
Tribromanilin 262, 1985.
ijodanilin $NH_2.C_6H_3.J_2$ 1378.
-Nitranilin 296.
ı-Nitranilin 296, 1260, 1378.
luornitranilin 1322.
Ionojodnitranilin 1378.
ijodnitranilin $C_6H_4O_2N_2J_2$ 1378.
someres Dijodnitranilin 1378.
-Nitranilin 296, 1260, 1378.
-Chlor-4-nitroanilin 2049.
,6-Dibrom-4-nitro-1-aminobenzol 1976.
ulfanilsäure 1798.
Salze der Sulfaminsäuren des Benzols 1364.
Phenylsulfaminsäure $C_6H_7NSO_3$ 1526.
Monomethylanilin $C_4H_5NHCH_3$ 1367, 1372, 1379, 1398, 1457, 1468, 1747.
Methyl-p-bromanilin 1986.
o,p-Dibrommonomethylanilin $C_7H_7NBr_2$ 1364.
Perbromid des bromwasserstoffsauren o,p-Dibrommonomethylanilins $C_7H_8NBr_4$ 1364.
o,o,p-Tribrommonomethylanilin $C_7H_6NBr_3$ 1364.
p-Nitrosomethylanilin 296.
Amidomethansulfosäuren 1365.
Salze n-dialkylierter Amidomethansulfosäuren 1365.
Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ 1372, 1375, 1379, 1380, 1747.
Dimethylanilinhydrochlorid $C_6H_5N(CH_3)_2.HCl$ 890.
Dimethylanilinoxalat $C_{10}H_{13}O_4N$ 1368.
Dimethylanilinsulfurtrioxyd $C_6H_5N(CH_3)_2.SO_3$ 890, 891.
Dimethylphenylammoniumsulfat $C_6H_5(CH_3)_2NHOSO_2.OH$ 891.
Dimethylphenylammoniumäthylsulfat $C_6H_5(CH_3)_2NHOSO_2OC_2H_5$ 891.
1,3,5-Trichlortrinitrobenzol und Dimethylanilin $C_6Cl_3(NO_2)_3.C_6H_5N(CH_3)_2$ 1380.
Tetrachlordinitrobenzol und Dimethylanilin $C_6Cl_4(NO_2)_2.C_6H_5N(CH_3)_2$ 1380.
Tribromtrinitrobenzol und Dimethylanilin $C_6Br_3(NO_2)_3.C_6H_5N(CH_3)_2$ 1380.
3-Brom-2,4,6-trinitrotoluol und Dimethylanilin $CH_3.C_6HBr(NO_2)_3.C_6H_5N(CH_3)_2$ 1380.
1,3,5-Trijoddinitrobenzol und Dimethylanilin $C_6HJ_3(NO_2)_2.C_6H_5N(CH_3)_2$ 1380.
1,3 5-Trianilinodinitrobenzol und Dimethylanilin $(C_6H_5NH)_3C_6H(NO_2)_2.C_6H_5N(CH_3)_2$ 1380.
Perbromide des p-Bromdimethylanilinbromhydrats 1363.
o,p-Dibromdimethylanilin $C_8H_{10}NBr_2$ 1363.
Perbromide des o,p-Dibromdimethylanilinbromhydrats $C_{16}H_{20}N_2Br_7$ 1363.
p-Nitrosodimethylanilin 286, 296, 1381.
m-Nitrodimethylanilin 1260.
3,4-Dinitrodimethylanilin $C_8H_9O_4N_3$ 1260.
Dimethylanilin-p-sulfonsäure 891.
Monoäthylanilin 1336, 1356.
Äthyldimethylphenylammoniumchlorid. Pt-Salz $[(C_6H_5)(C_2H_5)N(CH_3)_2]PtCl_6$ 891.

Brucinsalz der Methyläthylanilinsulfosäure $C_{32}H_{39}O_7N_3S$ 1357.
β-Oxyäthylanilin 1371.
p-Nitrosodiäthylanilin 95.
Phenyldimethylallylammoniumjodid. d-Camphersulfonat 1358.
Methylallyl-l-amylphenylammoniumjodid 1357.
Cyklohexylanilin $C_6H_5NHC_6H_{11}$ 1353, 1354.
Methocyklohexylanilin 1354.
Diphenylamin 1398, 2033.
Dimethyldiphenylammoniumjodid 1262.
4-Chlor-2-nitro-1-diphenylamin 1906.
p-Nitrosodiphenylamin 1381.
2, 4-Dinitroäthyldiphenylamin $C_{14}H_{13}N_3O_4$ 1906.
m-Dinitrodiphenylamin-p-sulfosäure 1381.
Unsymmetrisches Dinitrodiphenylamin 1933.

Säureanilide.

Anilide 1399, 1416.
Anilid der Orthophosphorsäure $OP(NHC_6H_5)_3$ 1398, 1399.
Triphenylamidodiimidophosphor 1399.
Formanilid 84, 1420.
Diphenylformamidin 1929.
Methylformanilid 1081.
Äthylformanilid 1081.
Thioformanilid C_7H_7NS 1417.
Diphenylformamidin $C_{13}H_{12}N_2$ 1417.
Phenylcyanhydroxylamin $HON(CN).C_6H_5$ 1415.
Dicarboxymethylanilin $C_{10}H_{11}O_4N$ 1197.
Carboxymethylcarboxäthylanilin $C_{11}H_{13}O_4N$ 1197.
Dicarboxäthylanilin $C_{12}H_{15}O_4N$ 1197.
Acetanilid (Antifebrin) $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ 96, 296, 811, 1421, 1646.
Sekundäres Acetamid $(CH_3.CO)_2.N.C_6H_3.J_2$ 1378.
Acetanilidomethyläther $C_9H_{11}NO$ 1518.
Methylschwefelsaurer Acetanilidomethyläther $C_{10}H_{15}NSO_5$ 1518.
Thioacet-p-chloranilid C_8H_8ClNS 1400.
p-Jodacetanilid 1411.
Monoacetyldiphenyläthylendiamin $C_{16}H_{18}N_2O$ 1371.
2-Chloro-4-bromopropionanilid $C_9H_9ClBrNO$ 1401.
4-Chloro-6-bromopropionanilid $C_9H_9ClBr.NO$ 1401.
2, 6-Dichloro-4-bromopropionanilid $C_9H_8Cl_2Br.NO$ 1402.
2, 4-Dichloro-6-brompropionanilid $C_9H_8Cl_2Br.NO$ 1402.
4-Chloro-2, 6-dibrompropionanilid $C_9H_8ClBr_2NO$ 1401.
1-Propionyl-chloramino-4-chloro-2, 6-dibrombenzol $C_9H_7Cl_2Br_2NO$ 1401.
2-Chloro-4, 6-dibromopropionanilid $C_9H_8ClBr_2$ 1402.
Dipropionyldiaryldiamine 1404.
α-Monobrompropionyläthylendiphenyldiamin $Br_2.C_{20}H_{22}O_2N_2$ 1403.
Isobutyrylacetanilid $C_{12}H_{15}NO_2$ 811.
Di-α-monobrombutyryläthylendiaryldiamine 1404.
Di-α-monobrombutyryläthylendiphenyldiamin 1405.
Di-α-crotonyläthylendiphenyldiamin $C_{22}H_{24}O_2N_2$ 1405.
Di-α-monobromisobutyryläthylendiarylamine 1405.
Di-α-monobromisobutyryläthylendiphenyldiamin. Diphenoxykörper $C_{34}H_{36}O_4N_2$, Dinaphtoxykörper $C_{42}H_{40}O_4N_2$, Dimethacrylprod. $C_{22}H_{42}O_4N_2$ 1405.
Valerylmethylanilin $C_{12}H_{17}NO$ 140
Di-α-monobromisovaleryläthylendiaryldiamine 1406.
Didimethacrylsäureäthylendiphenyldiamin $C_{24}H_{28}N_2O_2$ 1406.
Phenylisocyanat 224.
Phenylsenföl 224.
Phenylurethan 854, 1123.
Isoamylphenylurethan $C_6H_5.NH.CO.O.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ 860.
Phenylurethan der Oxypivalinsäure $C_{12}H_{14}NO_4$ 940.
Phenylurethan der Methyläthylhydracrylsäure $C_{13}H_{17}NO_4$ 941.
Primäres normales Octylphenylurethan $C_6H_5.NH.CO.O.C_8H_{17}$ 855.
Sekundäres Octylphenylurethan $C_6H_5.NH.CO.O.(CH.CH_3)C_6H_{13}$ 855.
Undecylphenylurethan $C_6H_5.NH.CO.O.C_{11}H_{23}$ 855.
Hexadecylphenylurethan $C_6H_5.NH.CO.O.C_{16}H_{33}$ 855.
Cholesterylphenylurethan $C_6H_5.NH.CO.O.C_{26}H_{43}$ 855.
Myricylphenylurethan $C_6H_5.NH.CO.O.C_{30}H_{61}$ 855.
Phenylcyanatäthylendiamin $C_{16}H_{18}N_4O_2$ 1174.
Phenylcyanattetramethylendiamin $C_{12}H_{22}N_4O_2$ 1174.
Phenylcyanatpentamethylendiamin $C_{13}H_{24}N_4O_2$ 1175.
d-Isoleucinphenylisocyanat $C_{13}H_{18}N_2O_3$ 1187.
Phenylhydantoin des Isoleucins $C_{13}H_{16}N_2O_2$ 1187.
Phenylcyanat der Diaminopropionsäure (Phenylhydantoinsäure) $C_{17}H_{18}O_4N_4$ 1188.

Tetraphenylurethan der l-Arabinose $C_{33}H_{30}O_9N_4$ 1123.
Tetraphenylurethan der l-Xylose 1123.
Pentaphenylurethan der d-Glucose $C_{41}H_{37}O_{11}N_5$ 1123.
Pentaphenylurethan der d-Galactose 1123.
Hexaphenylurethan des Mannits $C_{48}H_{44}O_{12}N_6$ 1123.
Hexaphenylurethan des Dulcits 1123.
Heptaphenylurethan des Perseïts $C_{76}H_{51}O_{14}N_7$ 1123.
Octophenylurethan der Lactose $C_{68}H_{62}O_{19}N_8$ 1123.
Octophenylurethan der Tetralose 1123.
Hendecaphenylurethan der Melicitose $C_{95}H_{87}O_{27}N_{11}$ 1123.
Phenylcarbaminamidoessigsäure 1541.
Phenylcarbaminamidoessigsäureamid 1541.
Phenylcarbaminamidoessigsäurehydrazid 1541.
Phenylcarbaminamidoessigsäureazid 1541.
Phenylcarbaminamidoessigsäurenitrosoanilid 1541.
Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure 1541.
Phenylcarbaminglycylamidoessigsäureäthylester 1541.
Acetonphenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid 1542.
Phenylcarbaminglycylamidoessigsäureazid 1542.
Phenylcarbamindiglycylglycin 1532.
Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure 1541, 1542.
Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäureäthylester 1542.
Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäurehydrazid 1542.
Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäureazid 1542.
Phenylharnstoffe 1407.
2-Methyl-4-phenylsemicarbazid $C_8H_{11}N_3O$ 2058.
α-Phenylcarbonamidsemicarbazinopropionsäureester $C_{13}H_{18}O_4N_4$ 1933.
Dithiocarbazinsäure 2057.
2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid $CH_3.N(CS.NH.C_6H_5).NH_2$ 2057.
Asymm. Acetylphenylharnstoff $CH_3CONC_6H_5CONH_2$ 1409.
N, N′-Phenylbenzolsulfonylharnstoff $C_{13}H_{12}SO_3N_2$ 1351.
N, N-Äthylphenyl-N′-benzolsulfonylharnstoff $C_{15}H_{16}SO_3N_2$ 1351.
o-Methylphenylisoharnstoff 1409.
Asymm. o-Methylacetylphenylisoharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2$ 1408, 1409.
Symm. o-Methylacetylphenylisoharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2$ 1408, 1409.
s-Methylacetylphenylisoharnstoff 1409.
o-Äthylphenylisoharnstoff 1409.
Cyanomethyläthylphenyloharnstoff $C_{11}H_{13}N_3O$ 1234.
Phenylbutylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O$ 1198.
Mannaminphenylharnstoff $C_{13}H_{20}N_2O_6$ 1181.
o-Jodphenylharnstoff $C_7H_7ON_2J$ 1411.
m-Jodphenylharnstoff 1411.
p-Jodphenylharnstoff $C_7H_7ON_2J$ 1411.
Acetyl-o-jodphenylharnstoff 1411.
Acetyl-m-jodphenylharnstoff 1411.
Acetyl-p-jodphenylharnstoff $C_9H_9O_2N_2J$ 1411.
Carbonyldiphenyldiureïd $(C_6H_5NHCONH)_2CO$ 1409.
o-Methyldiphenyldiureïdoisoharnstoff $C_6H_5NHCONHC(OCH_3):NCONHC_6H_5$ 1409.
o-Methylthiophenylureïdoisoharnstoff $(C_6H_5NHCSN:)C(OCH_3)NH_2$ 1410.
s-Diphenylharnstoff 1415.
Carbanilid $C_{13}H_{12}ON_2$ 1415.
α-Ureïdo-α, β-diphenylharnstoff $C_{14}H_{14}N_4O_2$ 1932.
m-Dinitrocarbanilid $C_{13}H_{10}O_5N_4$ 1416.
Triphenylharnstoff 1411.
Äthylisotriphenylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O$ 1412.
p-Methylphenylguanidin 1415.
p-Methylphenylguanidinnitrat $C_8H_{12}N_4O_3$ 1415.
Diphenylguanidin 1415.
Diphenyldioxyguanidin $HO.N(C_6H_5).C(NH).N(C_6H_5).OH$ 1415.
Triphenylchloramidin $C_{19}H_{15}N_2Cl$ 1411.
Tetraphenylguanidin $C_{25}H_{21}N_3$ 1412.
Pentaphenylguanidin $C_{31}H_{25}N_3$ 1412.
Imidoäther des Phenylcyancarbodiimids $C_{10}H_{11}N_3O$ 1415.
Cyanomethyläthylphenylthioharnstoff $C_{11}H_{13}N_3S$ 1234.
Phenylbutylthioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S$ 1198.
3-Oxybutylphenylthioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2OS$ 1189.
N-Phenylbutylen-ψ-thioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S$ 1189.
a, b-Caproylphenylthiocarbamid $C_5H_{11}.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$ 1412.
Thiuret 1237.
Senfölsulfide 1237.
Senföloxyde 1237.
s-Diphenylsulfoharnstoff (s-Thiocarbanilid) $C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5$ 1412.
Diphenylthioureïd 1414.
a, b-Diphenyl-a, b-äthylthioureïd 1415.
β, ν-Äthyltriphenyldithiobiuret $SC[N(C_6H_5).(C_2H_5)].S.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ 1414.

Isothiotetraphenylharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S$ 1412.
1-Amino-5-methyl-3-phenyl-2-thiohydantoin 1931.
5-Methyl-1-ureïdo-3-phenylhydantoin 1933.
5-Methyl-1-ureïdo-3-phenyl-2-thiohydantoin 1930, 1931.
1-Amino-5-dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin 1930, 1932.
1-Azo-5-dimethyl-3-phenylhydantoin $C_{22}H_{22}O_4N_6$ 1933.
5-Dimethyl-3-phenyl-1-isobuttersäure-aminohydantoin 1933.
5-Dimethyl-3-phenyl-1-isobuttersäure-amid-2-thiohydantoin 1932.
5-Dimethyl-1-ureïdo-3-phenyl-2-thiohydantoin 1931.
5-Dimethyl-3-phenyl-1-phenylamino-2-thiohydantoin 1932.
Acetylglycolsäureanilid $C_4H_5O_2 . NHC_6H_5$ 935.
Acetylmilchsäureanilid $C_5H_7O_2 . NHC_6H_5$ 937.
Äthoxalylcarboxäthylanilin $C_{13}H_{15}O_5N$ 1197.
Methyloxanilat 1396.
Methylphenylmethyloxamat $C_{10}O_3H_{11}N$ 1395.
Methyldiphenylamidinooxalat $C_{15}H_{14}O_2N_2$ 1396.
Semi-N-phenyliminooxalsäuredimethylester $C_{10}O_3H_{11}N_2$ 1395.
Oxanilid 1415.
Methyldiphenylamidinooxalat $C_{15}OH_{14}N_2$ 1396.
m-Dinitrooxanilid 1416.
Oxanilsäurethioamid $C_6H_5.NH.CO CS.NH_2$ 1417.
Thiooxanilsäure $C_6H_5.NH.CS.COOH$ 1417.
Thiooxanilsäureäthylester $C_6H_5.NH CS.COOC_2H_5$ 1417.
Thiooxanilsäureamid $C_6H_5.NH.CS.CO.NH_2$ 1417.
Thiooxanilsäurenitril $C_6H_5.NH.CS.CN$ 1417.
Thiooxanilid $C_6H_5.NH.CS.CO.NH.C_6H_5$ 1417.
Thiooxanilidsulfosäure $C_6H_5.NH.CS.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$ 1417.
Thiooxanilsäurethioamid (Phenylrubeanwasserstoff) $C_6H_5.NH.CS.CS.NH_2$ 1417.
Dithiooxanilid $C_6H_5.NH.CS.CS.NH.C_6H_5$ 1417.
Malonmonophenylamid (Malonanilidsäure) $C_9H_{10}N_2O_2$ 1119, 1204.
Acetylmalonanilidsäureäthylester $C_{13}H_{15}NO_4$ 1119.
Nitromalonanilid $C_{15}H_{13}N_3O_4$ 1204.
C-Diäthyl-N-phenylbarbitursäure $C_{14}H_{16}O_3N_2$ 1221.
Monomethylanilid des Chlormalonaldehyds $C_{10}H_{10}ONCl$ 1099.
Isomeres Isonitrosomalondimethylanilid 1204.
Nitromalondimethylanilid $C_{17}H_{17}O_4N_3$ 1204.
Aminomalondimethylanilid $C_{17}H_{19}N_3O_2$ 1204.
Malontetraphenylamid 1204.
Isonitrosomalontetraphenylamid $C_{27}H_{21}N_3O_3$ 1204.
Aminomalontetraphenylamid $C_{27}H_{23}N_3O_2$ 1204.
Dibromäthylsuccinanil $C_{12}H_{11}Br_2O_2$ 1002.
Dicarboäthylmethylbernsteinsäureäthylendiphenyldiamin $[(C_2H_5O.CO)_2CH.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5).CH_2]_2$ 1403.
Phenylsuccinimid $C_{10}H_9NO_2$ 1418.
Dianilid der α-Methyl-α-isopropyladipinsäure $C_{22}H_{28}O_2N_2$ 1725.
Terebinsäureanilid 924.
Pyroterebinsäureanilid 924.
Anilidomethylcitraconanil $C_{18}N_{16}NO_2$ 1002.
Diacetessigsäureanilid $C_{12}H_{13}NO_3$ 1119.
Äthylmalanilid $C_{18}H_{20}N_2O_2$ 1002.
Äthylmalanil $C_{12}H_{13}NO_2$ 1002.
Dioxymalondimethylanilid $C_{17}H_{18}N_2O_4$ 1204.
C-Carbanilidomalonester (Methenyltricarbonsäuremonoaniliddiäthylester) $C_{14}H_{17}NO_5$ 1119.
Pentaanilid des Isobutanhexacarbonsäureesters $C_{42}H_{38}N_5O_7$ 1009.
Dibenzolsulfanilid $C_6H_5.N(SO_2.C_6H_5)_2$ 811.
Benzolsulfonphenylchloramid $C_{12}H_{10}SO_2NCl$ 1397.
Phenylbenzolsulfocyanamid $C_{13}H_{10}SO_2N_2$ 1398.
Benzolsulfon-o-chloranilid $C_{12}H_{10}O_2NClS$ 1396.
Benzolsulfon-p-chlorphenylchloramid $C_{12}H_9SO_2NCl_2$ 1397.
o-Chlorbenzolsulfanilid 1398.
Benzol-2,4-dichlorsulfonanilid $C_{12}H_9SO_2NCl_2$ 1397.
Benzolsulfon-2,4-dichlorphenylchloramid $C_{12}H_8SO_2NCl_3$ 1397.
p-Jodbenzolsulfonsäureanilid 1287.
p-Jodbenzolsulfonsäuremethylanilid 1287.
m-Nitrobenzolsulfonanilid $N_2O_4C_{12}H_{10}SN$ 1397.
m-Nitrobenzolsulfonphenylchloramid $N_2O_4C_{12}H_9SNCl$ 1397.
Benzol-m-disulfonanilid $C_{18}H_{16}S_2O_4N_2$ 1397.

nzol-m-disulfonphenylchloramid $C_{18}H_{14}S_2O_4N_2Cl_2$ 1397.
Toluolsulfonphenylchloramid $C_{13}H_{12}SO_2NCl$ 1397.
Toluol-p-chlorsulfonanilid $C_{13}H_{12}SO_2NCl$ 1397.
Toluolsulfon-p-chlorphenylchloramid $C_{13}H_{11}SO_2NCl_2$ 1397.
Toluol-2, 4-dichlorsulfonanilid $C_{13}H_{11}SO_2NCl_2$ 1397.
Toluolsulfon-2, 4-dichlorphenylchloramid $C_{13}H_{10}SO_2NCl_3$ 1397.
Toluolsulfonsäurejodanilid 1288.
Toluolsulfonsäure-3-jodmethylanilid $C_{14}H_{14}SO_2NJ$ 1288.
4′-Diphenyldisulfonsäuredimethylanilid $C_{26}H_{24}N_2SO_4$ 1287.
etrahydronaphtalin-1-sulfonanilid 1356.

Anilinosäuren.

henylglycocoll (Anilidoessigsäure) 809, 1337, 1998.
itrosamin des Anilidoessigsäureamids $C_6H_5.N(NO).CH_2.CO.NH_2$ 1380.
henylamidoacetonitril 1393, 1520.
itrosamin des Anilidoessigsäurenitrils $C_6H_5.N(NO).CH_2.CN$ 1380.
ianilidoacetanilid $C_{20}H_{19}.N_3O$ 1393.
·Chlorphenylaminoacetonitril 1520.
ribromanilidoessigsäure 1337.
initrophenylamidoessigsäure $C_8H_7O_6N_3$ 1394.
Iethylphenylaminoacetonitril $C_9H_{10}N_2$ 1520.
.thylphenylaminoacetonitril 1520.
imethylanilin-ω-carbonsäure (Methylphenylglycin) $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.COOH$ 1380.
imethylanilin-ω-carbonsäureamid (Methylphenylglycocollamid) $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO.NH_2$ 1379.
Iethyl-p-nitrosophenylglycocollamid $ON.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CO.NH_2$ 1380.
Kondensationsprod. mit Malonitril $(CN)_2C:N.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CO.NH_2$ 1380.
ω-Cyandimethylanilin (Methylcyanomethylanilin) $C_6H_5N(-CH_3, -CH_2CN)$ 1379, 1380.
p-Nitroso-ω-cyandimethylanilin $ON.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CN$ 1380.
Jodmethylat des Methylphenylglycinmethylesters $C_{11}H_{14}NO_2J$ 1550.
Dimethylphenylglycocoll (Dimethylphenylbetaïn) $C_{10}H_{13}NO_2.H_2O$ 1550.
Phenylalanin 809.
p-Äthoxyphenylalanin $C_{11}H_{15}O_3N$ 1999.
Anilinsalz der Anilglyoxylsäure $C_{14}H_{14}N_2O_2$ 1394.
Benzylidenanilinmethylacetessigester $C_{20}H_{23}O_3N$ 1379.

Verbindungen von Anilin mit Aldehyden und Ketonen.

Anhydroformaldehydanilin $C_6H_5N:CH_2$ 1379.
Monoanilid des Chlormalonaldehyds [3-Phenylamido-2-chlorpropen-(2)-al-(1)] C_9H_8OCl 1099.
Chlorhydrat des Anilanilids des Chlormalonaldehyds [3-Phenylamido-1-phenylimido-chlorpropens-(2)] 1099.
Monoanilid des Brommalonaldehyds [3-Phenylamido-2-brompropen-(2)-al-(1)] C_9H_8ONBr 1099.
Bromhydrat des Anilanilids des Brommalonaldehyds, 3-Phenylamido-1-phenylimido-2-brompropen-(2) $C_{15}H_{14}N_2Br_2$ 1099.
Dianilid des Brommalonaldehyds 1098.
Bromhydrat des Di-m-nitranilids des Glutaconsäurealdehyds 1976.
Bromhydrat des Di-p-nitranilids des Glutaconsäurealdehyds 1976.
Anilinderivat des Dibenzylanthracens $C_{34}H_{28}N$. Bromderivat $C_{28}H_{21}Br$ 1296.
Acetylacetonanilid 1994.
Kobaltacetylacetonanilin $Co.2C_5H_7O_2.(C_6H_5NH_2)_2$ 348.
Thoriumacetylacetonanilin 607.

Derivate des o-Toluidins.

o-Toluidin 296, 1398.
1-Methyl-2-chlor-6-aminobenzol 1256.
1-Methyl-2-brom-6-aminobenzol 1256.
1-Methyl-2-jod-6-aminobenzol 1257, 1320.
6-Nitro-o-toluidin 1255, 1256, 1342.
6-Nitro-o-tolylhydroxylamin $C_7H_8N_2O_3$ 1342.
Trinitrotoluidin 1343.
o-Amido-m-nitrobenzylsulfosäure 1387.
Monomethyl-o-toluidin 1363, 1367.
Allyl-o-toluidin 1363.
Methylallyl-o-toluidin 1363.
Phenyl-2, 4, 6-trinitrotolylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4$ 1343.
4-Tolyl-2, 4, 6-trinitrotolylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4$ 1343.
Chlorhydrat des o-Toluidinderivates $Cl.P(NH.C_6H_4.CH_3)_4$ 1399.
Aceto-o-toluidid 296.
Di-o-toluidoacetanilid $C_{22}H_{23}-N_3O$ 1393.
Di-α-brompropionyläthylendi-o-tolyldiamin 1403.
Di-α-monobrom-butyryläthylenditolyldiamin 1405.

Di-α-crotonyläthylendi-o-tolyldiamin $C_{24}H_{28}O_2N_2$ 1405.
Di-α-monobromisobutyryläthylendi-o-tolyldiamin 1405.
Dimethacrylsäureäthylendi-o-tolyldiamin $[CH_2:C(CH_3).CO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2]_2$ 1405.
Didimethacrylsäureäthylendi-o-tolyldiamin $C_{26}H_{32}N_2O_2$ 1406.
a,b-Caproyltolylcarbamid $C_5H_{11}.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ 1412.
o-Ditolylharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2$ 1415.
Di-o-tolylthioureïd 1414.
a, b-Di-o-tolyl-a, b-äthylthioureïd 1415.
a, b-Caproyl-o-tolylthiocarbamid $C_5H_{11}.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$ 1412.
o-Oxaltoluid 1415.
Monobrom-o-oxaltoluid $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$ 1416.
Dibrom-o-oxaltoluid $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2$ 1416.
Benzolsulfon-o-tolylchloramid $C_{13}H_{12}SO_2NCl$ 1397.
Benzolsulfon-5-chlor-o-toluidid $C_{13}H_{12}O_2NClS$ 1396.
m-Nitrobenzolsulfon-o-toluidid $N_2O_4C_{13}H_{12}SN$ 1397.
m-Nitrobenzolsulfon-o-tolylchloramid $N_2O_4C_{13}H_{11}SNCl$ 1397.
p-Toluolsulfon-o-toluidid $C_{14}H_{15}SO_2N$ 1397.
p-Toluolsulfon-o-tolylchloramid $CH_3C_6H_4.SO_2.NCl.C_6H_4.CH_3$ 1397.

Derivate des m-Toluidins.

m-Toluidin 296, 1341, 1367.
m-Ditolylharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2$ 1416.
Di-m-tolylthioureïd 1414.
m-Tolyloxamid 1416.
Benzolsulfon-6-chlor-m-toluidid $C_{13}H_{12}O_2S$ 1396.
Benzolsulfon-2, 6-dichlor-m-toluidid $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S$ 1396.
Bromhydrat des Di-m-toluidids des Glutaconsäurealdehyds 1976.

Derivate des p-Toluidins.

p-Toluidin 296, 1243, 1341, 1360, 1367, 1376, 1377, 1398.
Di-p-toluidinomethan 1929.
p-Dimethyltoluidin 1747.
Äthylmethyl-p-toluidin 1361.
Methylallyl-p-toluidin 1361.
Allyl-p-toluidin. Saures Oxalat 1361.
Tolylammoniumsalze 1360, 1362.
p-Tolylmethylallyläthylammoniumhydroxyd 1360.
Äthylmethylallyl-p-tolylammoniumbromid 1361.
β-Äthylallyl-p-toluidinjodmethylat 1361.
Äthylmethylallyl-p-tolylammoniumjodid 1361.
α-Äthylmethyl-p-toluidinjodallylat 1361.
Äthylmethylallyl-p-tolylammoniumnitrat 1361.
Äthylmethylallyl-p-tolylammonium-d-camphersulfonat 1361.
d-Camphersulfonate des Äthylmethyl-p-tolylammoniums 1361.
Di-p-tolylmethylformamidin $C_{16}H_{18}N_2$ 1396.
Acettoluid 1421.
Di-α-monobrompropionyläthylendi-p-tolyldiamin 1403.
Di-α-monobrombutyryläthylendi-p-tolyldiamin 1405.
Di-α-crotonyläthylendi-p-tolyldiamin $[CH_3.CH_2:CH.CO.N(C_6H_4.CH_3).CH_2]_2$ 1405.
Di-α-monobromisobutyryläthylendi-p-tolyldiamin 1405.
Didimethylacrylsäureäthylendi-p-tolyldiamin $C_{26}H_{32}N_2O_2$ 1406.
p-Toluidide der Pentensäuren $C_{12}H_{15}NO$ 924.
p-Toluidide der Hexensäuren $C_{13}H_{17}NO$ 924.
o-Nitro-α, β-hexensäure-p-toluidid $C_{13}H_{16}N_2O_3$ 924.
p-Tolylimino-p-tolylcarbaminthioäthylen 1387.
Phenylcarbaminamidoessigsäure-p-toluid 1541.
Diphenyltolylharnstoff $C_{20}H_{18}N_2O$ 1412.
Diphenyltolylchloramidin $C_{20}H_{17}N_2Cl$ 1412.
Carbodi-p-tolylimid 1929.
Di-p-tolylharnstoff 1929.
Di-p-tolylthioureïd 1414.
a, b-Di-p-tolyl-a, b-äthylthioureïd 1415.
Phenyl-p-tolyloxamid 1394.
Methyl-p-tolyloxamat $C_{10}H_{11}O_3N$ 1396.
Semi-N-p-tolyliminooxalsäurediäthylester $C_{13}H_{17}O_3N$ 1395.
Äthyldi-p-tolylamidinooxalat $C_{18}H_{20}O_2N$ 1396.
Methyldi-p-tolylamidinooxalat 1396.
Methyldi-p-tolylmethylamidinooxalat $C_{18}H_{20}O_2N_2$ 1396.
p-Tolylsuccinimid $C_{11}H_{11}NO_2$ 1418.
Benzolsulfon-3-chlor-p-toluidid 1396.
Benzolsulfon-p-tolylchloramid $C_{13}H_{12}SO_2NCl$ 1397.
m-Nitrobenzolsulfon-p-toluidid 1397.
m-Nitrobenzolsulfon-p-tolylchloramid 1397.
p-Toluolsulfon-p-tolylchloramid $C_{14}H_{14}SO_2NCl$ 1397.

'olylbenzolsulfocyanamid
$C_{14}H_{12}SO_2N_2$ 1398.
'olytaurin $C_9H_{13}NO_3S$ 1387.
p-tolytaurocarbaminsäure
$C_{17}H_{18}O_3N_2S$ 1387.
p-toluidid des Glutaconsäurealdehyds 1976.
p-toluidid der α-Methyl-α-isopropyladipinsäure $C_{24}H_{32}N_2O_2$ 1725.
'olylaminoacetonitril 1520.

Derivate des Benzylamins.

ypivalinsaures Benzylamin
$C_{12}H_{19}NO_3$ 939.
nzylanilin 42, 1243.
hylbenzylanilin $C_{15}H_{17}N$. Jodmethylat 1385.
Nitrosoäthylbenzylanilin $C_{15}H_{16}ON_2$ 1385.
Nitroäthylbenzylanilin $C_{15}H_{16}O_2N_2$ 1386.
Nitrobenzyläthylanilin $C_{15}H_{16}O_2N_2$ 1386.
Nitroäthylbenzylanilin
$NO_2.C_6H_4N(C_2H_5)C_7H_7$ 1386.
nitroäthylbenzylanilin $C_{15}H_{15}O_4N_3$ 1386.
Phenylbenzylmethylammoniumsalze 1357.
Phenylbenzylmethylammoniumsalze 1357.
Phenylbenzylmethyläthylammoniumbromid 1358.
Phenylbenzylmethyläthylammoniumbromid 1358.
Phenylbenzylmethyläthylammoniumjodid 1358.
Phenylbenzylmethyläthylammoniumjodid 1358.
Phenylbenzylmethyläthylammoniumjodid 1357.
Phenylbenzylmethyläthylammonium-d-camphersulfonat 1357.
Phenylbenzylmethyläthylammonium-l-camphersulfonat 1357.
enzylallylmethylphenylammonium 1360.
ethyl-l-amylbenzylphenylammoniumjodid 1357.
ethylbenzyl-o-toluidin 1363.
llylbenzyl-o-toluidin 1363.
ethylallyl-o-toluidinjodbenzylat 1363.
Tolylmethylallylbenzylammoniumjodid 1362.
enzylmethylallyl-o-tolylammoniumjodid 1362.
ethylbenzyl-p-toluidin 1362.
thylbenzyl-p-toluidin 1362.
enzylallyl-p-toluidin 1362.
-Tolylmethylallylbenzylammoniumhydroxyd 1360.
α-Methylallyl-p-toluidinjodbenzylat 1361.
β-Allylbenzyl-p-toluidinjodmethylat 1361.
γ-Methylbenzyl-p-toluidinjodallylat 1362.
Benzylmethylallyl-p-tolylammoniumjodid 1361.
Benzylmethylallyl-p-tolylammoniumbromid 1362.
Benzylmethylallyl-p-tolylammoniumnitrat 1362.
Benzylmethylallyl-p-tolylammonium-d-camphersulfat 1362.
d-Camphersulfonate des Benzylmethylallyl-p-tolylammoniums 1361.
α-Äthylallyl-p-toluidinjodbenzylat 1362.
β-Äthylbenzyl-p-toluidinjodallylat 1361, 1362.
Äthylallyl-p-toluidinjodbenzylat
$C_{19}H_{24}NJ$ 1361.
Äthylbenzylallyl-p-tolylammoniumjodid 1362.
Äthylbenzylallyl-p-tolyl-d-camphersulfonat 1362.
β-Dibenzylhydroxylamin $C_{14}H_{15}NO$ 1990.
Benzylmethylaceto-p-toluidid 1359.
d-Benzylmethylaceto-p-toluidid 1359.
Benzylmethylacetomethylanilid 1359.
d-Benzylmethylaceto-l-phenyläthylamid 1359.
d-Benzylmethylaceto-l-menthylamid 1359.
Acetylbenzylanilin 1400.
Benzylmethylacetobenzylanilid
$C_{23}H_{23}NO$ 1359.
d-Benzylmethylacetobenzylanilid 1359.
α-Brompropionylbenzylanilid 1402.
Benzylbutylharnstoff $C_{12}H_{18}N_2O$ 1198.
Dibenzylbutylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O$ 1198.
Carbanilidodibenzylhydroxylamin
$C_{21}H_{20}N_2O_2$ 1990.
Dibenzylamindibenzyldithiocarbamat
$C_{29}H_{30}N_2O$ 1990.
Benzylbutylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S$ 1198.
Dibenzylbutylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S$ 1198.
Caproylphenylbenzylthioharnstoff
$C_5H_{11}.CO.N:C(SH).N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ 1413.
Äthylbenzylanilidophenylthioharnstoff 1387.
Cryogenin(m-Benzylamidosemicarbazid) 1215.
Dibenzylbarbitursäure $C_{18}H_{16}O_3N_2$ 1221.
Oxypivalinsaures Benzylamid
$C_{12}H_{17}NO_2$ 939.

d, β-Benzylmalamidsäure $C_{11}H_{13}NO_4$ 1205.
d, β-Benzylmalamidsaures Benzylamin $C_{18}H_{22}N_2O_4$ 1205.
l, β-Benzylmalamidsäure 1205.
i, β-Benzylmalamidsäure 1205.
Dibenzylmalamid $C_{18}H_{20}N_2O_3$ 1206.
Benzylimide der Äpfelsäure 1207.
α-Benzylmalimid 1206.
β-Benzylmalimid 1206.
r-Benzylmalimid $C_{11}H_{11}NO_3$ 1206.
d-Benzylmalimid 1206.
Benzolsulfonchlorbenzylamid $C_{13}H_{12}SO_2.NCl$ 1350.
α-Naphtalinsulfonchlorbenzylamid $C_{17}H_{14}SO_2.NCl$ 1350.
Phenylbenzylaminoacetonitril 1520.

Derivate des Phenyläthylamins.

d, l-α-Phenyläthylamin 1360.
N-Phenylphenäthylen-ψ-thioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2S$ 1189.

Derivate der Xylidine.

Xylidin 1356, 1398.
m-Xylidinderivate 1399.
Orthophosphorsäure-asymm.-m-xylidid $PO[NH.C_6H_3(CH_3)_2]_3$ 1399.
Perbromid des as-m-Xylidinbromhydrats $C_8H_{12}NBr_3$ 1364.
Perbromid des Monobrom-as-m-xylidinbromhydrats $C_8H_{11}NBr_4$ 1364.
3, 5-Dichlor-4-xylidin $C_8H_9NCl_2$ 1318.
Dixylylharnstoff (angewandtes Xylidin-1, 3, 4) 1416.
Oxalxylid 1416.
Benzolsulfon-m-4-xylidid 1396.
Benzolsulfon-5-chlor-m-4-xylidid $C_{14}H_{14}O_2NClS$ 1396.
m-Xylylaminoacetonitril 1520.
C-Methylbenzylanilin (α-Anilidoäthylbenzol) $C_6H_5.NH.CH(CH_3).C_6H_5$ 1378.
α-Phenyl-b-phenyl-b-phenyläthylharnstoff $C_6H_5.N[.CH(C_6H_5).CH_2.CO.NH.(C_6H_5)]$ 1378.

Basen $C_9H_{13}N$.

Mesidin 1367.
1-Methyl-3-äthyl-4-anilin $C_9H_{13}N$ 1334.
o, β-Chlorpropylanilin 2002.

Derivate der C_nH_{2n-8}.

d, l-Hydrindamin 1360.
l-Hydrindamin 1387.
d-Hydrindamin-cis-π-camphanat 1387.
l-Hydrindamin-cis-π-camphanat 1387.
d, l-Methylhydrindamin 1387.
Isomere Benzylmethylacetohydrindamide $C_{19}H_{21}ON$ 1359.
d-Benzylmethylaceto-d-hydrindamid 1359.
d-Benzylmethylaceto-l-hydrindamid 1359.
ar-Tetrahydro-α-naphtylamin 1355.
4-Bromtetrahydro-α-naphtylamin $C_{10}H_{12}NBr$ 1355.
Benzoyl-4-bromtetrahydro-α-naphtylamin 1356.
Acetylbromtetrahydro-α-naphtylamin 1355.
ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure $C_{10}H_{13}NO_4S$ 1356.
ar-Tetrahydro-β-naphtylamin 1354. 1355.
Methyl-ar-tetrahydro-β-naphtylamin $C_{10}H_{11}.NH.CH_3$ 1355.
Methylen-ar-tetrahydro-β-naphtylamin A $(C_{10}H_{11}N:CH_2)_2$. Isomere Form B 1355.
Isomere Brom-ar-tetrahydro-β-naphtylamine 1354.
Isomere Acetylbrom-ar-tetrahydro-β-naphtylamine $C_{12}H_{14}NOBr$ 1354

Derivate der Naphtylamine

α-Naphtylamin 296, 1243, 1260, ... 1379.
N, α-Naphtylhydroxylamin 1388.
1, 8-Chlornaphtylamin 1388.
4-Brom-α-naphtylamin 1356.
1, 4, 8-Naphtylamindisulfonsäure ... 1365.
4-Brom-2-nitro-N-äthyl-α-naphtylamin $C_{12}H_{11}N_2O_2Br$ 1391.
2, 4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure 2048.
α-Amino-o-naphtalinsulfosäure $C_{10}H_9SO_3$ 1388.
Thionaphtamsäure 1388.
α-Äthylamino-o-naphtalinsulfosäure $C_{10}H_6.NHC_2H_5.SO_3H$ 1388.
Äthylendi-α-naphtyldiamin 1404.
Form-α-naphtalidnatrium $C_{10}H_7NNaCHO$ 1421.
Di-α-brompropionyläthylendinaphtyldiamine 1404.
Di-α-monobrompropionyläthylendi-α-naphtylamin 1404.
Di-α-monobrombutyryläthylendi-α-naphtyldiamin 1405.
Dicrotonyläthylendi-α-naphtyldiamin $C_{30}H_{28}O_2N_2$ 1405.
Di-α-monobromisobutyryläthylendi-α-naphtyldiamin 1406.
Dimethacrylsäureäthylendi-α-naphtyldiamin $[CH_2:C(CH_3).CO.N(C_{10}H_7).CH_2]_2$ 1406.
Didimethylacrylsäureäthylendi-α-naphtyldiamin $C_{32}H_{32}N_2O_2$ 14..
α-Naphtylbutylthioharnstoff 1198.

hylphenyl-α-naphtylthioharnstoff
$(C_6H_5)(CH_3)N.CS.NH.C_{10}H_7$ 1414.
ylphenyl-α-naphtylthioharnstoff
$_{19}H_{18}N_2S$ 1406.
·Di-α-naphtyl-a, b-äthylthioureïd
415.
.zolsulfon-α-naphtylamid 1396.
aphtylaminoacetonitril 1520.
aphtylamin 296, 1260, 1356, 1366,
389.
·Dinitro-β-naphtylamin 1459.
itromethyl-β-naphtylamin
$_{11}H_{10}N_2O_2$ 1390.
itroäthyl-β-naphtylamin $C_{12}H_{12}N_2O_2$
390.
nyl-2-aminonaphtalin $C_{10}H_7.NH$
C_6H_5 1389.
nyl-2-aminonaphtalin-6-sulfosäure
$_6H_5.NHC_{10}H_6.SO_3H$ 1389.
nyl-2-aminonaphtalin-8-sulfosäure
$_6H_5.NH.C_{10}H_6.SO_3H$ 1389.
nyl-2-aminonaphtalin-4′, 6-disulfo-
äure $HSO_3'.C_6H_4.NH.C_{10}H_6SO_3H$
389.
olyl-β-naphtylamin $C_{17}H_{15}N$ 2007.
olyl-2-aminonaphtalin-6-sulfosäure
$_7H_7.NH.C_{10}H_6.SO_3H$ 1389.
olyl-2-aminonaphtalin-8-sulfosäure
$_7H_7.NH.C_{10}H_6.SO_3H$ 1380.
olyl-2-aminonaphtalin-6, 8-disulfo-
äure $C_7H_7.NH.C_{10}H_5(SO_3H)_2$ 1389.
-Dinaphtylamin 1260, 1261.
m-β-naphtalidnatrium $C_{11}H_8ONNa$
421.
α-monobrompropionyläthylendi-
-naphtyldiamin 1404.
α-monobrombutyryläthylendi-
-naphtyldiamin 1405.
α-crotonyläthylendi-β-naphtyldiamin
$C_{30}H_{28}O_2N_2$ 1405.
α-monobromisobutyryläthylen-
li-β-naphtyldiamin 1406.
limethylacrylsäureäthylendi-β-
aphtyldiamin $C_{32}H_{32}N_2O_2$ 1406.
thylphenyl-β-naphtylthioharnstoff
.414.
hylphenyl-β-naphtylthioharnstoff
1414.
-Di-β-naphtyl-a, b-äthylthioureïd
1415.
Naphtylsuccinimid $C_{11}H_{11}NO_2$ 1418.
nzolsulfon-β-naphtylamid 1396.
nzolsulfon-1-chlor-β-naphtylamid
$C_{16}H_{12}O_2NClS$ 1396.
Naphtylaminoacetonitril 1520.

ninoderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

Aminobiphenyl 1692, 1693.
Aminobiphenyl $C_{12}H_{11}N$ 1693.
Acetaminobiphenyl $C_{14}H_{13}ON$ 1693.
3-Nitro-4-aminobiphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2$ 1693.
3-Nitro-4-acetaminobiphenyl $C_{14}H_{12}O_3N_2$ 1693.
3, 5-Dinitro-4-aminobiphenyl $C_{12}H_9O_4N_3$ 1693.
3, 5-Dinitro-4-acetaminobiphenyl $C_{14}H_{11}O_5N_3$ 1693.
Di-(p-toluolsulfonsäure-3, 3′-methylamino)-diphenyl $C_{28}H_{28}N_2SO_4$ 1288.
Diphenylanilidomethan $C_6H_5.NH.CH(C_6H_5)_2$ 1378.
4-Dimethylamino-2′, 4′-dinitrostilben $C_{16}H_{15}O_4N_3$ 1623.
o-Aminotriphenylmethan 1495.
o-Aminotriphenylcarbinolchlorid $C_{19}H_{17}NCl_2$ 1495.
Acetyl-o-aminotriphenylmethan $C_{21}H_{19}ON$ 1495.
Acetyl-p-aminotriphenylmethan 1667.
Salzsaures p-Aminotriphenylcarbinolchlorid $C_{19}H_{17}NCl_2$ 1667.
Salzsaures p-Aminotriphenylcarbinolrhodanid $C_{20}H_{17}N_2ClS$ 1667.
o-Methylaminotriphenylmethan $C_{20}H_{19}N$ 1496.
o-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorid 1495.
p-Monomethylaminotriphenylmethan 1493.
Tri-p-tolylcarbinolamin $C_{22}H_{23}N$ 1506.
Acetyltri-p-tolylcarbinolamin 1506.
Tri-p-tolylaminomethan $C_{22}H_{23}N$ 1303.
Tri-p-tolylmethylanilin $C_{28}H_{27}N$ 1303.
Tri-p-tolylcarbinolanilid $C_{28}H_{27}N$ 1506.
Tri-p-tolylmethyl-p-toluidin $C_{29}H_{29}N$ 1303.
Biphenylenphenyl-4′-aminophenylmethan $C_{25}H_{19}N$ 1308.
Biphenylenphenyl-4′-acetaminophenylmethan 1308.
Biphenylenphenyl-4′-dimethylaminophenylmethan $C_{27}H_{23}N$ 1309.
Biphenylendimethylaminodiphenylmethan 1309.
Biphenylen-4′-methylamino-3′-tolylphenylmethan $C_{27}H_{23}N$ 1309.
9-Aminoanthracen (Mesoanthramin) 1347.
Aminoäthylanthracen $C_{16}H_{15}N$ 1347.
10-Amidophenanthren 1330.
1, 3-Diphenyl-3-methylallylamin $C_{16}H_{15}NH_2$ 1663.
Monotriphenylmethylhydroxylamin $C_{19}H_{17}ON$ 1490.
Acetylmonotriphenylmethylhydroxylamin $C_{21}H_{19}O_2N$ 1490.
Bistriphenylmethylhydroxylamin $C_{38}H_{31}ON$ 1490.

Diamine.

Phenylendiamine.

o-Phenylendiamin 296, 1425, 2024.
o-Phenylendiaminchlorhydrat 2025.
s-Dialkyl-o-phenylendiamine 1934.
4-Chlor-2-amino-1-diphenylamin 1906.
4-Chlorphenazimidobenzol 1906.
4-Chlor-s-dimethyl-o-phenylendiamin $C_8H_{11}N_2Cl$ 1934.
2-Amino-4-nitrodiphenylamin $C_{12}H_{11}N_3O_2$ 1905, 1906, 1933.
2-Amido-4-nitroäthyldiphenylamin $NH_2 . NO_2 . C_6H_3 . NC_2H_5 . C_6H_5$ 1906.
Azimido-4-nitrophenylbenzol 1905, 1906.
Diacetyl-o-phenylendiamin $C_{10}H_{12}O_2N_2$ 1929.
m-Phenylendiamin 1366, 1425, 2025.
1, 2, 4-Nitroso-m-phenylendiamin 1422.
1, 2, 4-Nitro-m-phenylendiamin $C_7H_9N_3O_2$ 1422.
p-Phenylendiamin 1422, 1423, 1424.
Ursolfarben 1423.
2, 6-Dibrom-p-phenylendiamin 1424.
p-Phenylendiaminmonosulfosäure 1424.
p-Amidomonalkylaniline 2048.
Amidophenylhydroxylamin 1423.
p-Amidoformylphenylglycin 1395.
p-Amidoacetylphenylglycin 1395.
3-Nitro-4-amino-2′, 4′-dinitrodiphenylamin 1382.
o-Amido-p-nitro-p-amidodiphenylamin 1935.
p-Amidodimethylanilin 1374.
Monoacetyl-p-amidodimethylanilin. Diacetylverb. $C_{12}H_{16}O_2N_2$ 1374.
Dimethylureïdindoanilin 1223.
Tetramethylureïdindoanilin 1223.
Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamin $C_8H_{11}N_3O_2$ 1087.
Dimethyl-p-diamidodiphenylamin $C_{14}H_{17}N_3$. Triacetylverb. $C_{20}H_{23}O_3N_3$ 1384.
4-Aminophenyl-2, 4, 6-trinitrotolylamin $C_{13}H_{11}O_6N_5$ 1343.
p-Amidoäthylbenzylanilin $C_{15}H_{18}N_2$. Benzoylverb., Acetylverb. 1386.
p-Aminophenyl-2-aminonaphtalin-6-sulfosäure $NH_2 . C_6H_4 . NH . C_{10}H_6SO_3H$ 1389.
Di-p-dimethylaminodianilid des Glutaconsäurealdehyds 1976.

Derivate der Toluylendiamine.

Semidin 1341.
2, 4-Diaminotoluol 1343, 1541, 2025.
Diaminodinitrotoluol $C_7H_8O_4N_4$ 1343.
Dimethylaminodinitrotoluol $C_9H_{12}O_4N_4$ 1343.
Dianilinodinitrotoluol 1343.
p-Ditoluidodinitrotoluol $C_{21}H_{19}O_4N_5$ 1343.
2, 4, 6-Trinitro-3, 5-dimethylaminotoluol 1343.
2, 4, 6-Trinitro-3, 5-dimethylnitraminotoluol $C_9H_9O_{10}N_8$ 1343.
Dianilidotrinitrotoluol $C_{19}H_{15}O_6N_5$ 1343.
p-Toluylendiamin 1425.
Toluylendiaminsulfosäuren 1425.
p-Aminophenyldinitrotolylamin $C_{13}H_{12}O_4N_4$ 1343.
o-Amidobenzylaminjodhydrat 2021.
o-Amidobenzylmethylamin $C_8H_{12}N_2$ 2021.
Biacetyldiamidocymol 1751.
1, 5-Naphtylendiamin $C_{10}H_{10}N_2$ 1346, 1366.
1, 8-Naphtylendiamin 1346.
2, 7-Naphtylendiamin 1366.
α, N-Äthyläthenyldiaminonaphtalin $C_{14}H_{14}N_2$ 1390.
Amidonaphtyldinitrochloranilin 2025.
4-Brom-α, N-äthyläthenyldiaminonaphtalin $C_{14}H_{13}N_2Br$ 1391.
p-Tolylaziminonaphtalin $C_{17}H_{13}N_3$ 1907.
Diamidodinaphtyldinitro-m-phenylendiamin 2026.
Amidonaphtylamidophenyldinitro-m-phenylendiamin $C_{22}H_{18}N_6O_4$ 2026.

Benzidine.

Benzidin 324, 1425, 2055.
4, 4-Tetramethyldiaminobiphenyl $C_{16}H_{20}N_2$ 2017.
o-Nitrobenzidin 1591.
2, 2′-Dinitro-4, 4′-tetramethyldiaminobiphenyl $C_{16}H_{18}O_4N_4$ 2017.
2, 2′-Dinitro-4, 4′-tetraäthyldiaminobiphenyl $C_{20}H_{26}N_4O_4$ 2018.
Dithiopropionylbenzidin $C_{18}H_{20}S_2N_2$ 1401.
N, N′-Di-p-toluolsulfonbenzidin $C_{26}H_{24}N_2S_2O_4$ 1426.
N, N′-Dimethylbenzidin $C_{14}H_{16}N_2$ 1427.
Grünes Oxydationsprod. des N, N′-Dimethylbenzidins $C_{14}H_{17}ON_2Cl$ 1427.
N, N′-Di-p-toluolsulfon-N, N′-dimethylbenzidin $[C_6H_4 . N(CH_3) . SO_2C_7H_7]_2$ 1427.
Tetramethylbenzidin $C_{16}H_{20}N_2$ 1363, 1426.
Perbromid des Tetramethylbenzidinbromhydrats $C_{16}H_{20}N_2Br_2$ 1363.
N, N′-Tetramethylbenzidinmonosulfosäure 1426.
Diphenochinon-N, N′-tetramethyldiimoniumbisulfat 1426.
Diphenochinon-N, N′-tetramethyldiimoniumchloroplatinat 1426.

ıhenylin 324, 2055.
olidin 1427.
olidinoxalat $(C_7H_8N)_2(COOH)_2$ 416.
ılyl-o-tolidin $C_{16}H_{14}O_2N_2$ 1416.
olidinharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2$ 1416.
Tolidin 1341.

Höhere Diamine.

ıethyldiamidodiphenylmethan $C_{15}H_{18}N_2$. Benzylbase $C_{29}H_{30}N_2$ 489.
ramethyldiamidodiphenylmethan 092.
ıethyldicyandiamidodiphenylmethan $C_{17}H_{16}N_4$ 1489.
nomethyl-p-diamidodiphenylmethan-sulfosäure $C_{14}H_{16}N_2O_3S$ 1364.
iamidotriphenylmethan. Tetracetylverb. $C_{27}H_{26}O_4N_2$ 1491, 1493.
cetyl-p-diaminotriphenylmethan $C_{23}H_{22}O_2N_2$ + C_6H_6 1491, 1493.
ıethyldiamidotriphenylmethan $C_{21}H_{22}N_2$ 1489.
ıethyldicyandiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{20}N_4$ 1488.
iamidodi-o-tolylphenylmethan. Diacetylderivat, Tetracetylverb. $C_{20}H_{30}ON_2$ 1491.
'-Diaminohexaphenyl-p-xylol 1311.
'-Diacetaminohexaphenyl-p-xylol 311.
'-Diamino-3', 3'-ditolyltetraphenyl-xylol 1311.
'-Dimethylamino-3' 3'-ditolyltetraphenyl-p-xylol 1312.
midotolyltetraphenyl-p-xylol 1312.
raphenyl-p-xylylanilin 1311.

Triamine und Tetramine.

, 4-Triaminobenzol 1422.
, 4-Triaminobenzolchlorhydrat 1422.
noacetyltriamidobenzol 2053.
enylazimid-4-amidobenzol 1905.
ıethyltriamidodiphenylamin $C_{14}H_{18}N_4$ 1384.
, 5-Trimethylamido-2, 4-dinitrobenzol $C_9H_{12}N_5O_4$ 1343.
rinitrotrimethylnitraminobenzol $C_7H_9O_{12}N_7$ 1343.
ortrianilinodinitrobenzol $C_{24}H_{18}N_5O_4Cl$ 1338, 1339.
ıenyltriaminonaphtaline 1390.
camethyltriamidotriphenylbenzylmethan $C_{32}H_{37}N_3$ 1505.
raamidostilben $C_{14}H_{14}N_4$ 1427.
'-Diaminotetramethyldiaminophenyl $C_{16}H_{22}N_4$ 2018.
midodinaphtyltetramidobenzol 2026.

Hydrophenole.

Hydrophenole $C_nH_{2n}O$.

Cyklohexanol 1428.
Cyklohexylcyklohexanol $C_{11}H_{22}O$ 1428.
Methylcyklohexanol 1428.
Methylcyklohexanolacetat 1428.
Phenylurethan des Methylcyklohexanols $C_{14}H_{19}O_2N$ 1428.
Äthylcyklohexanol 1428.
Äthylcyklohexanolacetat 1428.
3-Oxy-1, 1-dimethylhexahydrobenzol $C_8H_{16}O$ 1265.
Propylcyklohexanol 1428.
Isobutylcyklohexanol 1428.
Isoamylcyklohexanol 1428.

Phenole.

Phenole $C_nH_{2n-6}O$.

Derivate des Phenols C_6H_6O.

Phenol C_6H_6O 76, 97, 272, 325, 1196, 1264, 1430, 1433, 1434, 1436, 1479, 1693, 2070.
Natriumphenolat 1402.
o-Chlorphenol 1434.
3, 5-Dichlorphenol $C_6H_4OCl_2$ 1630.
s-Trichlorphenol 93.
Tetrachlorphenol $C_6HCl_4(OH)$ 1434, 1435, 1436.
Tetrachlorphenolnatrium C_6HOCl_4Na 1435.
Pentachlorphenol C_6HOCl_5 1435, 1629.
Pentachlorphenolammonium $C_6H_4ONCl_5$ 1435.
Pentachlorphenolnatrium C_6OCl_5Na 1435.
Pentachlorphenolsilber C_6OCl_5Ag 1435.
p-Bromphenol 1436.
2, 4-Dibromphenol 1436.
Tribromphenol 93, 1433.
Dijodphenol 1378.
Trijodphenol 1437.
Nitrophenole 85, 1452.
4, 6-Dichlor-2-nitrophenol 1453.
2-Nitro-4-bromphenol 1432.
Chlorbromnitrophenol $C_6H_2(OH)(NO_2)(Br)(Cl)$ 1438.
4-Chlor-6-brom-2-nitrophenol 1453.
Dibromnitrophenol $C_6H_2(OH)(NO_2)Br_2$ 1438.
6-Nitro-2, 4-dibromphenol $C_6H_3Br_2NO_3$ 1432.
Jodbromnitrophenol $C_6H_2(OH)(NO_2)BrJ$ 1438.
p-Nitrophenol 371.
2, 6-Dibrom-4-nitrophenol 1567.
2, 4-Dinitrophenol 1438.
Pikrinsäure $C_6H_3N_3O_7$ 272, 1439, 1440, 1468.

Pikrylderivate der Urethane 1196.
Pikrylmethylurethan $C_8H_6O_8N_4$ 1197.
Pikryläthylurethan $C_9H_8O_8N_4$ 1197.
Pikryl-n-propylurethan $C_{10}H_{10}O_8N_4$ 1197.
Pikrylisopropylurethan 1197.
Pikrylisobutylurethan $C_{11}H_{12}O_8N_4$ 1197.
Pikrylamylurethan $C_{12}H_{14}O_8N_4$ 1197.
Pikrylderivate der Thiourethane 1196.
Pikrylthiocyanat $C_7H_2O_6N_4S$ 1197.
Äthylpikrylpikriminocarbonat $C_{15}H_9O_{14}N_7$ 1197.
Propylpikrylpikriminothiocarbonat $C_{16}H_{11}O_{13}N_7S$ 1197.
Amylpikrylpikriminothiocarbonat $C_{18}H_{15}O_{13}N_7S$ 1197.
Phenoläther 1430, 1433, 1447, 2070.
Anisol 1433.
HBr- u. $AlCl_3$-Verbb. des Anisols 806.
Tetrachlorphenolmethyläther $C_7H_4OCl_4$ 1435.
p-Anisylmagnesiumbromid 1448.
p-Jodoanisol (Isoform) $C_7H_7JO_2$ 1437.
p-Nitrosoanisol 1456.
Nitroanisol $C_7H_7NO_3$ 224, 1338.
Oxymethylchlornitrobenzol-1, 3, 6 1441.
Oxyäthylchlornitrobenzol-1, 3, 6 1441.
Oxymethylbromnitrobenzol $C_6H_3(OCH_3)Br(NO_2)$ 1441.
2, 6-Dibrom-4-nitroanisol 1448.
Trijodnitroanisol $C_7H_4NO_3J_3$ 1339.
1-Dinitroanisol 1323, 1441.
Oxymethylchlordinitrobenzol $C_6H_2(OCH_3)Cl(NO_2)_2$ 1441.
Oxymethylbromdinitrobenzol $C_6H_2(OCH_3)Br(NO_2)_2$ 1441.
Trinitroanisol $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$ 1441.
Oxymethylbromtrinitrobenzol $C_6H(OCH_3)Br(NO_2)_3$ 1441.
Tetranitroanisol $C_6H(OCH_3)(NO_2)_4$ 1442.
p-Anisylthiosulfonsaures Na $C_7H_7S_2O_3Na$ 1353.
p-Anisolthiosulfonacetessigester $C_{13}H_{16}S_2O_6$. Hydrazid $C_{23}H_{24}S_2O_4N_4$ 1353.
Tetrachlorphenoläthyläther $C_8H_6OCl_4$ 1435.
Pentachlorphenoläthyläther $C_8H_5OCl_5$ 1435.
Bromphenetol 1437.
p-Nitrosophenetol 1456.
Nitrophenetol $C_8H_9NO_3$ 1338.
Oxyäthylchlordinitrobenzol 1441.
Pentachlorphenol-n-propyläther $C_9H_7OCl_5$ 1435.
Pentachlorphenol-n-butyläther $C_{10}H_9OCl_5$ 1435.
Butandioldiphenyläther $C_{16}H_{18}O_2$ 1437.
Diäthylphenoxymethylcarbinol (Phenoxy-1-äthyl-2-butanol-2) $C_{12}H_{18}O_2$ 1083.
p, p-Dinitrophenyläther 1337.
o, o-Dinitrodiphenyläther $C_{12}H_8N_2O_5$ 1337.
Pentachlorphenolbenzyläther $C_{13}H_7OCl_5$ 1435.
Diphenoxy-α-dipropionyläthylendiphenyldiamin $[C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5).CH_2]_2$ 1403.
Di-α-phenoxypropionyläthylendi-o-tolyldiamin $C_{34}H_{36}O_4N_2$ 1403.
Di-α-phenoxypropionyläthylendi-p-tolyldiamin $[C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.N(C_6H_4.CH_3)CH_2]_2$ 1403.
Diphenoxypropionyläthylendi-α-naphtyldiamin $C_{40}H_{36}O_4N_2$ 1404.
Diphenoxy-α-propionyläthylendi-β-naphtyldiamin $C_{40}H_{36}O_4N_2$ 1404.
Diphenoxy-α-butyryläthylendi-o-tolyldiamin 1405.
Diphenoxyisobutyryläthylendi-p-tolyldiamin $C_{24}H_{28}O_4N_2$ 1405.
Diphenoxyisobutyryläthylendi-β-naphtyldiamin $[C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.N(C_{10}H_7).CH_2]_2$ 1406.
Phenolester 1371, 1457.
Phenylformiat $C_7H_6O_2$ 1079.
4-Chlor-2-nitrophenylacetat 1453.
Tetrachlorphenolacetat $C_8H_4O_2Cl_4$ 1435.
Pentachlorphenolacetat 1435.
o-Nitrophenyllaurat $C_{18}H_{27}O_4N$ 1[illegible]
o-Nitrophenylpalmitat $C_{22}H_{35}O_4N$ 1[illegible]
o-Nitrophenylstearat $C_{24}H_{39}O_4N$ 1[illegible]
Diphenylcarbonat 1433, 1434, 1436.
p-Monochlorphenylcarbonat $C_{13}O_3H_8Cl_2$ 1436.
p-Monochlorphenyldichlorphenylcarbonat $CO(OC_6H_4Cl)(OC_6H_3Cl_2)$ 14[illegible]
Dichlorphenylcarbonat $C_{13}O_3H_6Cl_4$ 1436.
Dichlorphenyltrichlorphenylcarbonat $C_{13}H_5O_3Cl_5$ 1436.
Trichlorphenylcarbonat $CO(OC_6H_2Cl_3)_2$ 1436.
Gemischtes Tri- und Tetrachlorphenylcarbonat $CO(OC_6H_2Cl_3)(OC_6HCl_4)$ 1436.
Tetrachlorphenylcarbonat $C_{13}O_3H_2Cl_8$ 1436.
Gemischtes Tetra- und Pentachlorphenylcarbonat $C_{13}O_3HCl_9$ 1436.
Pentachlorphenylcarbonat $C_{13}O_3Cl_{10}$ 1436.
o-Nitrophenylmethylcarbonat 1452.
p-Nitrophenylmethylcarbonat 1452.
4-Chlor-2-nitrophenyläthylcarbonat $C_9H_8O_5NCl$ 1452.
6-Chlor-2-nitrophenyläthylcarbonat $C_9H_8O_5NCl$ 1453.
4, 6-Dichlor-2-nitrophenyläthylcarbonat 1453.

Brom-2-nitrophenyläthylcarbonat 1453.
'hlor-6-brom-2-nitrophenyläthylcarbonat 1453.
ıenyldiäthylcarbamat (Diäthylcarbaminsäurephenylester) $C_{11}H_{15}N_2O_2$ 1196, 1433.
methylphenylammoniumphenylsulfat $C_6H_5(CH_3)_2NHOSO_2OC_6H_5$ 891.
Nitrotoluol-o-sulfosäurephenylester 1342.
Nitrophenylester der Toluolsulfosäure. Amidoester 1288.
ı-p, p₁-Dinitrostilben-o, o₁-disulfosäurephenylester $C_{26}H_{18}N_2O_{10}S_2$ 1342.
ans-p, p₁-Dinitrostilben-o, o₁-disulfosäurephenylester $C_{26}H_{18}N_2O_{10}S_2$ 1342.
ınzolsulfonylcarbaminsäurephenylester $C_{13}H_{11}SO_4N$ 1350.
benzylcarbaminsäurephenylester $C_{21}H_{19}O_2N$ 1433.
ıenylcarbaminsäureester des Tetrachlorphenols $C_{13}H_{16}O_2Cl_4N$ 1435.

erivate der Kresole C_7H_8O.

resol 1443.
Kresol 1402, 2070.
Methyl-2-chlor-6-oxybenzol 1256.
Methyl-2-oxy-6-chlorbenzol 1256.
Oxy-6-chlortoluol 1256.
Oxy-2-chlortoluol 1256.
Methyl-2-brom-6-oxybenzol 1256.
Methyl-2-oxy-6-brombenzol 1256.
Oxybenzylbromid 1368.
etrabrom-o-oxybenzylbromid. Bromhydrat $C_{15}H_{14}ONBr_5$. Base $C_{15}H_{13}ONBr_4$ u. Jodmethylat 1375.
Methyl-2-oxy-6-jodbenzol 1257.
Methyl-2-jod-6-oxybenzol 1257.
Methyl-2-oxy-6-nitrobenzol 1256.
Methyl-2-chlor-3-nitro-6-oxybenzol 1256.
Methyl-2-chlor-5-nitro-6-oxybenzol 1256.
Methyl-2-brom-3-nitro-6-oxybenzol 1256.
Methyl-2-brom-5-nitro-6-oxybenzol 1256.
Brom-6-nitro-2-kresol 1453.
initro-o-kresol 1438.
Kresoxy-propionylbenzylanilin $C_{23}H_{23}O_2N$ 1402.
ikresoxy-α-dipropionyläthylendiphenyldiamine 1403.
cetokresole 1443.
ibrom-o-acetoxybenzylbromid $C_9H_7O_2Br_3$ 1369, 1371, 1457.
ıurat des Dibrom-o-oxybenzylbromids $C_{19}H_{27}O_2Br_3$ 1370.
Nitro-6-methylphenyläthylcarbonat $C_{10}H_{11}O_5N$ 1452.
4-Brom-2-nitro-6-methylphenyläthylcarbonat 1453.
Diäthylcarbaminsäure-o-kresylester $C_{12}H_{17}O_2N$ 1433.
Dipropylcarbaminsäure-o-kresylester $C_{14}H_{21}O_2N$ 1433.
m-Kresol 1442, 1443.
m-Oxybenzylbromide 1368.
m-Trinitrokresol 1445.
m-Kresolacetat $C_6H_4(CH_3)(OCOCH_3)$ 1444.
2-Nitro-5-methylphenyläthylcarbonat $C_{10}H_{11}O_5N$ 1452.
p-Kresol 1442, 1756, 2070.
p-Oxybenzylbromide 1368.
Dibrom-p-oxybenzylbromid 1471.
Tribrom-p-oxybenzylbromid $C_7H_4OBr_4$ 1375.
Dinitro-p-kresol $C_7H_6O_5N$ 1439, 1445.
p-Hydroxy-m-toluolsulfosäure $C_6H_3(CH_3)(SO_3K)(OH)$ 1445.
p-Hydroxy-m-sulfaminbenzoësäure $C_6H_3(COOH)(SO_2NH_2)(OH)$ 1445.
p-Kresolmethyläther (p-Methoxytoluol) $C_6H_4(CH_3)(OCH_3)$ 1445.
p-Methoxy-m-toluolsulfosäure $C_6H_3(CH_3)(SO_3H)(OCH_3)$ 1445.
Chlorid der p-Methoxy-m-toluolsulfosäure $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)(OCH_3)$ 1445.
p-Methoxy-m-sulfaminbenzoësäure $C_6H_3(COOH)(SO_2NH_2)(OCH_3)$ 1445.
2-Nitro-4-methylphenyläthylcarbonat $C_6H_3(OCOOC_2H_5)(NO_2)(CH_3)$ 1452.
2-Nitro-4-methyl-6-bromphenyläthylcarbonat 1453.
Dipropylcarbaminsäure-p-kresylester 1433.

Phenole $C_8H_{10}O$.

Acetylverbindung des Tribromoxy-o-xylylenbromids 1369.
p-Xylenol 96.
Dinitroxylenolsulfosäure 1446.
Trinotroxylenol $C_8H_7N_3O_7$ 1445, 1446.
p-Xylylacetat 1270.
Acetat vom Tribromoxy-p-xylylenbromid 1369.

Phenole $C_9H_{12}O$.

Dibrompseudocumenol 1373.
Methyläther des Dibrom-p-oxypseudoamylchlorids $C_{10}H_{11}OClBr_2$. Bromid, Jodid 1373.
Dibrom-p-oxypseudocumylbromid 1372, 1374.
Acetat des Dibrom-m-oxypseudocumylbromids 1369.
Pseudotetrabrompropylphenol $C_9H_8Br_4O$ 1449.
Tribrompropyl-4-methoxy-3, 5-dibrombenzol $C_9H_6(OCH_3)Br_5$ 1448.

Monobromanetholdibromid $C_{10}H_{11}OBr_3$ 1487.
Dibromanetholdibromid $C_{10}H_{12}OBr_4$ 1448.
o-Propylphenetol $C_{11}H_{16}O$ 1430.
m-Propylphenetol $C_{11}H_{16}O$ 1430.
p-Propylphenetol $C_{11}H_{16}O$ 1430.
p-Isopropylanisol $C_{10}H_{14}O$ 1431.

Phenole $C_{12}H_{14}O$.

o-Butylphenetol $C_{12}H_{17}O$ 1431.
m-Butylanisol $C_{11}H_{16}O$ 1431.
p-Butylanisol $C_{11}H_{16}O$ 1431.
p-Methopropylanisol $C_{11}H_{16}O$ 1431.
2-Propyl-p-kresolmethyläther $C_{11}H_{16}O$ 1431.
Carvacrol 1402, 1641, 1774, 1779.
3, 5-Dinitrocarvacrol $C_{10}H_{12}N_2O_5$ 1432.
Carvacroxypropionylbenzylanilin $C_{26}H_{29}O_2N$ 1402.
Thymol 1402, 1444.
2-Nitro-6-bromthymol $C_{10}H_{12}BrNO_3$ 1432.
Thymoxypropionylbenzylanilin $C_{26}H_{29}O_2N$ 1402.
Dichlorthymotinglucuronsäureanhydrid $C_{17}H_{18}O_8Cl_2$ 1992.

Phenol $C_{13}H_{20}O$.

o-Heptylanisol $C_{14}H_{22}O$ 1432.

Phenole $C_nH_{2n-8}O$.

1'-Methovinylanisol $C_{10}H_{12}O$ 1431.
Anisylidennitromethan $C_9H_9O_3N$ 1613.
α-Anisylidennitroäthan $C_{10}H_{11}O_3N$ 1613.
p-Allylanisol (Estragol) $C_6H_4(OCH_3)CH_2.CH:CH_2$ 1447, 1755.
1, β-Brompropenyl-4-methoxy-3, 5-dibrombenzol $C_6H_2(CH:CBr.CH_3)Br_2(OCH_3)$ 1448.
o-Pseudoallylanisol 1447.
m-Pseudoallylanisol 1447.
p-Pseudoallylanisol 1447.
Methylchavicol 1481.
o-Propenylphenetol $C_{11}H_{14}O$ 1430.
Nitrosochlorid des Propenylphenetols $C_{11}H_{14}NO_2Cl$ 1430.
m-Propenylphenetol $C_{11}H_{14}O$ 1430.
Anethol $C_{10}H_{12}O$ 1448, 1449, 1487, 1757, 1889.
Anetholnitrosochlorid 1449.
Anetholnitrit 1449.
β-Nitroanethyl 1449.
o-Butenylphenetol $C_{12}H_{17}O$ 1431.
m-Butenylanisol $C_{11}H_{14}O$ 1431.
p-Butenylanisol $C_{11}H_{14}O$ 1431.
p-Isobutenylanisol $C_{11}H_{14}O$ 1431.
p-Isobutenylphenetol $C_{11}H_{13}O$ 1432.
1'-Methopropen-(1')-yl-4-phenolmethyläther (Methopropenylanisol) $C_{11}H_{14}O$ 1431.
Propenyl-o-kresolmethyläther (2-Methyl-4-propenylphenolmethyläther) $C_{11}H_{14}O$ 1431.
Propenyl-m-kresolmethyläther (3-Methyl-4-propenylphenolmethyläther, $C_{11}H_{14}O$ 1431.
Propenyl-p-kresolmethyläther (4-Methyl-2-propenylphenolmethyläther $C_{11}H_{14}O$ 1431.
1'-Äthopropen-(1')-ylphenolmethyläth- (Äthopropenylanisol) $C_{12}H_{16}O$ 1...
o-Heptenylanisol $C_{14}H_{20}O$ 1432.

Phenole $C_nH_{2n-14}O$ bis C_nH_{2n-}...

p-Oxydiphenylmethan 1446.
Dibrom-p-oxydiphenylmethan $C_{13}H_{10}Br_2O$ 1446, 1447.
Tribrom-p-oxydiphenylmethan $C_{13}H_9Br_3O$ 1446.
Pentabrom-p-oxydiphenylmethan $C_{13}H_7Br_5O$ 1446.
p-Methoxystilbendibromid 1577.
p-Methoxystilben 1577.
Anisylphenylpropen $C_{16}H_{16}O$ 1450.
Anisylphenylbrompropen $C_{16}H_{15}OBr$ 1450.

Thiophenole.

Thiophenol (Benzothiol) C_6H_6S 97, 4.., 1450, 1451, 1689, 2071.
Phenylsulfide 1451.
Phenylbisulfid 1451, 2071.
Methylphenylsulfid $CH_3.S.C_6H_5$ 14..
o-Chlorphenylmercaptan C_6H_5ClS 2..., 2071.
o-Dichlordiphenyldisulfid $C_{12}H_8O_2S_2$ 2015.
Chlorphenyldisulfid 2071.
Bromthiophenol 2071.
Bromphenyldisulfid 2071.
Methyl-p-bromphenylsulfid $C_7H_7S.Br$ 1451.
Äthylphenylsulfid $C_2H_5.S.C_6H_5$ 14..
Benzylphenylsulfid $C_{13}H_{12}S$ 1451.
Benzyl-p-chlorphenylsulfid $C_{13}H_{11}SCl$ 1451.
Benzyl-p-bromphenylsulfid $C_{13}H_{11}SBr$ 1451.
Selenophenol 2071.
Phenyldiselenid 2071.
Äthyl-p-kresylsulfid $C_9H_{12}S$ 1451.
1, p-Tolylsulfonäthanol $C_9H_{12}SO_3$ 13..
1, p-Tolylsulfon-3-methylpropanol $C_{11}H_{16}SO_3$ 1348.
1, p-Tolylsulfonheptanol $C_{14}H_{22}SO_3$ 1348.
β, p-Tolylsulfonpropionsäure $C_{10}H_{12}S$... 1348.

›lylsulfonbrenzweinsäure $C_{18}H_{14}SO_6$ 349.
·Tolylsulfon-1, m-nitrophenylmethaol m-$NO_2 . C_{14}H_{13}SO_3$ 1348.
-Tolylsulfon-1, p-nitrophenylmethaol p-$NO_2 . C_{14}H_{13}SO_3$ 1348.
ıosulfon $C_{16}H_{15}SO_3$ 1348.
ulfon $C_{22}H_{24}S_2O_5$ 1348.

Aminophenole.

minoderivate der $C_nH_{2n-6}O$.

ıinoderivate des Phenols.

ıaurat des o-Amidophenols $C_{18}H_{29}O_2N$ 370.
?almitat des o-Amidophenols $C_{22}H_{37}O_2N$ 1370.
ıminophenylmethylcarbonat $C_6H_4(OCOOCH_3)(NH_2)$ 1452.
ıminophenyläthylcarbonat 1451.
:hlor-2-aminophenol 1453.
yphenylurethane 1451.
)xyphenylbrenzweinsäureimid $C_{11}H_{11}O_3N$ 1454.
henyl-4-chlor-2-aminophenol C_8H_6NO 1453.
etyl-2-amino-4-chlorphenol $C_8H_8ClO_2N$ 1453.
Amino-4-chlorphenylacetat $C_8H_8ClO_2N$ 1453.
:hlor-2-aminophenylacetat $C_8H_9O_2Cl_2$ 1453.
:hlor-2-aminophenyläthylcarbonat $C_9H_{11}O_3NCl_2$ 1452.
ırbonyl-4-chlor-2-aminophenol $C_7H_4O_2NCl$ 1453.
6-Dichlor-2-aminophenyläthylcarbonat $C_9H_{10}O_3NCl_2$ 1453.
Amino-4-chlor-6-bromphenyläthylcarbonat 1453.
Chlor-6-oxyphenylurethan $C_9H_{10}O_3NCl$ 1452.
Chlor-6-oxyphenylurethan $C_9H_{10}O_3NCl$ 1453.
5-Dichlor-6-oxyphenylurethan $C_9H_9O_3NCl_2$ 1453.
Brom-6-oxyphenylurethan $C_9H_{10}O_3NBr$ 1453.
Brom-2-aminophenyläthylcarbonat $C_9H_{11}O_3NClBr$ 1453.
Chlor-5-brom-6-oxyphenylurethan $C_9H_9O_3NClBr$ 1453.
ibrom-o-oxybenzylanilin 1627.
ı-o-methoxydianilid des Glutaconsäurealdehyds 1976.
ıxäthylanilin 1627.
ıiphenyloxäthylamin 1627.
ıiamidochlorphenoläther 2051.
, o-Diamidophenol-p-sulfosäure 2052.
-Nitroso-m-aminophenol 1422.
Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin $C_{14}H_{16}ON_2$. Diacetylverb., Dibenzoylverb., Jodmethylat, Jodäthylat, Nitrosamin, Nitrosoverb. 1384.
p-Nitrosodimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin. Azomethinderivat $C_{22}H_{19}O_2N_5$ 1385.
Amin $C_{14}H_{17}ON_3$ 1385.
p-Aminophenol 1454, 1456, 1627.
Acidyl-p-amidophenole 2049.
p-Oxyphenyltrimethylammoniumjodid 1374.
Acetyl-4-amido-2-chlorphenol 2049.
3-Chlor-4-aminophenol 1456.
m-Nitro-p-aminophenol 1457.
6-Chlor-2-nitro-4-amidophenol 2053.
Dinitro-p-aminophenol 1457.
Pikraminsäure 1440.
4-Amidophenol-2-sulfosäure 1687.
4-Amidophenol-3-sulfosäure 1687.
Amidophenolsulfosäure 1457.
Acetyl-4-amidophenol-2-sulfosäure 2049.
p-Aminophenylmethylcarbonat $C_6H_4(OCOOCH_3)(NH_2)$ 1452.
Ureïdindophenole 1223.
p-Dimethylamidophenol $C_8H_{11}ON$ 1374.
Acetylverb. des p-Dimethylamidophenols $C_{10}H_{13}O_2N$ 1374.
Jodmethylat des Acetats $C_{11}H_{16}O_2NJ$ 1374.
4-Oxy-2′, 4′-dinitrodiphenylamin 1382.
Chloroxydinitrodiphenylamin 1456.
3-Chlor-4-oxy-2′, 4′, 6-trinitrodiphenylamin $C_6H_3(OH)(Cl)NHC_6H_2(NO_2)_3$ 1382.
Nitro-3-chlor-4-acetoxy-2′, 4′-dinitrodiphenylamin $C_6H_2(NO_2)(Cl)(O . C_2H_3O) . NH . C_6H_3(NO_2)_2$ 1382.
3, 5-Dichlor-4-oxy-2′, 4′, 6′-trinitrodiphenylamin $C_6H_2(Cl_2)(OH) . NH . C_6H_2(NO_2)_3$ 1382.
Oxychlornitrodinitrodiphenylamin $C_6H_2(OH)(Cl)(NO_2) . NH . C_6H_3(NO_2)_2$ 1382.
Nitro-2-chlor-4-acetoxy-2′, 4′-dinitrodiphenylamin $C_6H_2(Cl)(O . C_2H_3O)(NO_2) . NH . (C_6H_3)(NO_2)_2$ 1382.
Mononitro-3, 5-dichlor-4-acetoxy-2′, 4′-dinitrodiphenylamin $C_6H(NO_2)(Cl_2)(O . C_2H_3O) . NH . C_6H_3(NO_2)_2$ 1382.
Dinitro-4-oxy-2′, 4′-dinitrodiphenylamin $C_6H_2(NO_2)_2(OH) . NH . C_6H_3(NO_2)_2$ 1382.
Dinitro-4-acetoxy-2′, 4′-dinitrodiphenylamin $C_6H_2(NO_2)_2(O . C_2H_3O) . NH . C_6H_3(NO_2)_2$ 1382.
p-Amido-p-oxydiphenylamin 1810.
Oxydinitrodiphenylamin-p-sulfotoluoläther $C_6H_4(O . SO_2 . C_6H_4 . CH_3) . NH . C_6H_3(NO_2)_2$ 1383.

Dinitrooxydinitrodiphenylamin-p-sulfotoluoläther $C_6H_2(O . SO_2 . C_6H_4 . CH_3)(NO_2)_2 . NH . C_6H_3(NO_2)_2$ 1383.
Amidooxydiphenylamine 1383.
Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin $C_{14}H_{16}ON_2$. Diacetylverb., Dibenzoylverb., Jodäthylverb., Tetranitroverb. 1383.
p-Oxyphenyl-p, p'-diamidophenylamin 2012.
p-Amidotolyl-p-oxydiphenylamin $C_{13}H_{14}ON_2$. Acetylverb. 1384.
Oxyphenyldinitrotolylamin. Acetylderivat $C_{15}H_{13}O_6N_3$ 1342.
Oxymonochlorphenyldinitrotolylamin $C_{13}H_{10}O_5N_3Cl$ 1343.
Monochlor-2-acetoxy-4-dinitrotolylamin 1343.
Oxydichlorphenyldinitrotolylamin $C_{13}H_9O_5N_3Cl_2$ 1343.
4-Oxyphenyl-2, 4, 6-trinitrotolylamin $C_{13}H_{10}O_7N_4$ 1343.
p-Oxyphenyl-2-aminonaphtalin $OH . C_6H_4 . NH . C_{10}H_7$ 1398.
p-Oxyphenyl-2-aminonaphtalin-8-sulfosäure $HO . C_6H_4 . NH . C_{10}H_6 . SO_3H$ 1389.
p-Anisidin 296, 1356, 1367, 1454.
Benzolsulfo-p-anisidid $C_{13}H_{13}SO_3N$ 1398.
p-Anisylbenzolsulfocyanamid $C_{14}H_{12}SO_3N_2$ 1398.
p-Methoxyphenylimidobrenztraubensäure $C_{10}H_{11}O_3N$ 1454.
p-Methoxyphenylbrenzweinsäurediamid $C_{19}H_{22}O_4N_2$ 1454.
p-Methoxyphenylbrenzweinsäureimid $C_{12}H_{13}O_3N$ 1454.
p-Methoxyphenyltartraminsäure $C_{12}H_{15}O_4N$ 1454.
Dinitroanisidin $C_6H_2(OCH_3)(NH_2)(NO_2)_2$ 1441.
Oxymethylmethylamidodinitrobenzol $C_8H_9O_5N_3$ 1441, 1442.
Oxymethyldinitrophenylmethylnitramin $C_6H_2(OCH_3)[N(NO_2)CH_3](NO_2)_2$ 1442.
Oxymethyläthylamidodinitrobenzol $C_9H_{11}O_5N_3$ 1441, 1442.
Oxymethyldinitrophenyläthylnitramin $C_9H_{10}O_7N_4$ 1442.
Oxymethyltrinitrophenylmethylnitramin $C_6H(OCH_3)(NO_2)_3[N(CH_3)(NO_2)]$ 1441.
Oxymethylanilidodinitrobenzol-1, 3, 4, 6 $C_{13}H_{11}O_5N_3$ 1441, 1442.
Oxymethyldianilidodinitrobenzol $C_{19}H_{16}N_5O_4$ 1442.
Methoxyphenyldinitrotolylamin $C_{14}H_{13}O_5N_3$ 1343.
Di-p-methoxydianilid des Glutaconsäurealdehyds 1976.
Acetylaceton-p-anisidid $C_{12}H_{15}O_2N$ 1995.
p-Phenetidin 1454, 1468.
n-Äthylsulfon-p-phenetidid $C_2H_5 . O . C_6H_4 . NH . SO_2 . C_2H_5$ 1454.
n-Äthylsulfonmethyl-p-phenetidid $C_{11}H_{17}O_3NS$ 1455.
n-Äthylsulfonäthyl-p-phenetidid $C_{12}H_{19}O_3SN$ 1455.
Phenacetin 1421, 1455.
n-Äthylsulfonphenacetin (n-Äthylsulfon-p-acetphenetidid $C_{11}H_{17}O_4NS$ 1455.
o-Nitro-n-äthylsulfon-p-phenetidid $C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2)(NHSO_2C_2H_5)$ 1455.
Phenocoll (Amidoaceto-p-phenetidin) 1455.
Thioacet-p-phenetidid (Thiophenacetin) $C_{10}H_{13}SNO$ 1400.
Thiopropion-p-phenetidid $C_{11}H_{15}SNO$ 1400.
Acetylmilchsäure-p-phenetidid $C_5H_7O_3 . NH . C_6H_4 . OC_2H_5$ 937.
Acetylglycolsäure-p-phenetidid $C_4H_5O_3 . NH . C_6H_4 . OC_2H_5$ 935.
p-Phenetidinokohlensäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3N$ 1455.
n-Äthylsulfon-p-phenetidinkohlensäureäthylester $C_{13}H_{19}O_5NS$ 1455.
p-Äthoxyphenylbrenzweinsäurediamid $C_{21}H_{26}O_4N_2$ 1454.
p-Äthoxyphenylbrenzweinsäureimid $C_{13}H_{15}O_3N$ 1454.
p-Äthoxyphenylimidobrenztraubensäure $C_{11}H_{13}O_3N$ 1454.
Oxyäthylanilidodinitrobenzol 1441.
p-Äthoxyphenyl-2-aminonaphtalinsulfosäure $C_2H_5 . O . C_6H_4 . NH . C_{10}H_6 . SO_3H$ 1389.
Dinitrophenyläther des p-Aminophenols $NH_2 . C_6H_4 . O . C_6H_3(NO_2)_2$ 1456.
Chlorhydrat des Dinitrophenyläthers des p-Aminophenols $HCl . NH_2 . C_6H_4 . O . C_6H_3(NO_2)_2$ 1456.
Dinitrophenyläther des p-Oxydinitrodiphenylamins $C_6H_4 . [O . C_6H_3(NO_2)_2] . [NH . C_6H_3(NO_2)_2]$ 1456.
Dinitrophenyläther des m-Chlor-p-aminophenols $C_6H_3 . Cl . NH_2 . O . C_6H_3(NO_2)_2$ 1456.
Dinitrooxydinitrodiphenylamindinitrophenyläther $C_6H_2[O . C_6H_3(NO_2)_2](NO_2)_2 . NH . C_6H_3(NO_2)_2$ 1383.
Dinitrophenyläther des p-Acetylaminophenols $C_{14}H_{11}O_6$ 1456.
p-Oxyphenylhydroxylamin 1455.
p-Anisolhydroxylamin (p-Methoxyphenylhydroxylamin) 1455.

henetolhydroxylamin (p-Äthoxy-henylhydroxylamin) 1456.
iaminophenol 1422.

ıinoderivate des Kresols.

[ethyl-2-oxy-6-aminobenzol 1256.
mino-o-kresolchlorhydrat 1256.
ıtyl-5-amido-2-kresol 2049.
midokresoläther 2050.
rom-5-methyl-6-oxyphenylurethan $_{10}H_{12}O_3NBr$ 1453.
mino-4-brom-6-methylphenyläthyl-arbonat $C_{10}H_{13}NClBr$ 1453.
itro-2-amino-m-kresol $C_7H_{10}N_2O$ 342.
[ethyl-6-oxyphenylurethan $_{10}H_{13}O_3N$ 1452.
[ethyl-6-oxyphenylurethan $_{10}H_{13}O_3N$ 1452.
[ethyl-5-brom-6-oxyphenylurethan $_{10}H_{12}O_3NBr$ 1453.
mino-6-methylphenyläthylcarbonat 452.
:bonyl-o-amino-p-kresol 1452.
mino-4-methylphenyläthylcarbonat 452.
mino-4-methyl-6-bromphenyläthyl-arbonat $C_{10}H_{13}O_3NClBr$ 1453.
ybenzylarylamine $C_7H_8ON.Ar$ 457.
ırom-o-oxybenzyldiäthylamin $_{11}H_{15}ONBr_2$ 1371, 1458.
ıtat des Dibrom-o-oxybenzyldiäthyl-mins $C_{13}H_{17}Br_2O_2N$ 1371, 1458.
Acetat des Dibrom-o-oxybenzylamyl-mins $C_{14}H_{19}O_2NBr_2$ 1369.
Acetat des Dibrom-o-oxybenzylanilins $_{15}H_{13}O_2NBr_2$ 1368.
brom-m-oxybenzylanilin $_{13}H_{10}ONBr_3$. N-Acetat $_{15}H_{12}O_2NBr_3$ 1369.
Acetat des Tribrom-m-oxybenzylani-ins $C_{15}H_{12}O_2NBr_3$ 1369.
:rabrom-o-oxybenzylanilin $_{13}H_9NOBr_4$. Diacetylverb. $_{17}H_{13}O_3NBr_4$ 1368, 1369.
Acetat des Tetrabrom-o-oxybenzyl-nilins $C_{15}H_{11}O_2NBr_4$ 1368.
Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-ı-chloranilins $C_{15}H_{12}O_2NClBr_2$ 1369.
Acetat des Dibrom-o-oxybenzyldi-hloranilins $C_{15}H_{11}O_2NCl_2Br_2$ 1369.
Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-n-nitranilins $C_{15}H_{12}O_4N_2Br_2$ 1369.
ırom-o-oxybenzylmethylanilin $_{14}H_{13}ONBr_2$ 1372, 1458.
ırom-o-acetoxybenzylmethylanilin $_{16}H_{15}O_2NBr_2$ 1372, 1458.
Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-ı-toluidins $C_{15}H_{17}O_2NBr_2$ 1369.
Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-ı-nitro-o-toluidins $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$ 1369.
N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzylpseudo-cumidins $C_{18}H_{19}O_2NBr_2$ 1370.
N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-β-naphtylamins $C_{19}H_{15}O_2NBr_2$ 1369.
N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-o-anisidins $C_{16}H_{15}O_3NBr_2$ 1369.
N-Palmitat des Dibrom-o-oxybenzyl-anilins $C_{29}H_{41}O_2NBr_2$ 1370.
N-Laurat des Dibrom-o-oxybenzylanilins $C_{25}H_{33}O_2NBr_2$ 1370.
m-Amido-o-oxybenzylsulfosäure 1458.

Aminoderivate der $C_8H_{10}O$.

N-Monoacetat des Tribrom-p-oxy-m-xylylendianilids $C_{22}H_{19}N_2O_2Br_3$ 1369, 1458.
O, N-Diacetat des Tribrom-p-oxy-m-xylylendianilids $C_{24}Br_3H_{21}N_2O_3$ 1458.
N, N-Diacetat des Tribromoxy-m-xylylendianilids $C_6Br_3[CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_5]_2OH$ 1458.
Triacetat des Tribromoxy-m-xylylen-dianilids $C_6Br_3[CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_5]_2(O.C_2H_3O)$ 1458.
N-Monoacetat des Tribrom-p-oxy-m-xylylenditoluidids $C_{24}H_{23}O_2N_2Br_3$ 1459.
O, N-Diacetat des Tribromoxyxylylen-ditoluidids 1459.
Triacetat des Tribromoxyxylylendi-toluidids 1459.
p-Nitroxylenolacetat $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(O.CO.CH_3)$ 1924.

Aminoderivate der $C_9H_{12}O$.

Dibrom-p-oxymesitylbromid 1375.
O-Acetat des Dibrom-m-oxy-pseudo-cumylanilins $C_{17}H_{16}O_2NBr_2$ 1369.
Dibrom-p-oxypseudocumylanilin. Di-acetat $C_{19}H_{19}O_3NBr_2$ 1369.
Dibrom-p-oxypseudocumylanilin (Benzoate) $C_{15}H_{15}OBr_2N$ 1627.
Methyläther des Dibrom-p-oxypseudo-cumylanilins $C_{16}H_{17}ONBr_2$. Pipe-ridinverbindung $C_{15}H_{21}ONBr_2$ 1373.
Methyläther des Dibrom-p-oxypseudo-cumylmethylanilins $C_{17}H_{19}ONBr_2$. Acetylverb. $C_{18}H_{19}O_2NBr_2$ 1373.

Naphtole.

α-Naphtol $C_{10}H_7OH$ 1379, 1459, 1876, 2070.
Abrastol (naphtylschwefelsaures Calcium) 877.
Chlor-4-naphtol-1 2070.
4-Monobrom-α-naphtol 1437, 2070.
2, 4-Dibromnaphtol 1437.

Nitrosonaphtol 361.
2-Nitro-4-brom-α-naphtol 1432.
4-Brom-2-nitro-α-naphtyläthyläther $C_{12}H_{10}O_3NBr$ 1390.
4, 5-Nitrosonitro-1-naphtol $C_{10}H_6O_4N_2$ 1460.
4, 8-Nitrosonitronaphtol $C_{10}H_6O_4N_2$ 1460.
4, 8-Dinitronaphtol $C_{10}H_6O_5N_2$ 1460.
4, 8-Dinitronaphtolmethyläther 1460.
2, 4, 8-Trinitronaphtol $C_{10}H_5O_7N_3$ 1461.
2, 4, 5-Trinitro-1-naphtol $C_{10}H_5O_7N_3$ 1460.
1, 4-Amidonaphtol 1461.
1, 4-Monoformylamidonaphtol 1461.
1, 5-Amidonaphtol 1366.
1, 5-Amidonaphtolschwefligsäureester 1366.
4,5-Diaminonaphtol $C_{10}H_{10}ON_2$ 1460.
4,8-Diaminonaphtol $C_{10}H_{10}ON_2$ 1460.
Naphtolsulfosäuren 1461.
1, 4-Naphtolsulfosäure 1366.
1, 4-Naphtolsulfosäureschwefligsäureester 1366.
Dinitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S) $C_{10}H_6O_8N_2S$ 1461.
Amidonaphtolsulfosäure 2034, 2053.
Amidonaphtolsulfosäure γ 2035.
2, 8, 6-Amidonaphtolsulfosäure 1366, 1461.
2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure 1365, 1461, 2053.
Naphtionsäure 2035.
1, 8, 5-Amidonaphtolsulfosäure 1366.
1, 8, 5-Amidonaphtolsulfosäureschwefligsäureester $C_{10}H_8NO_6S_2$ 1366.
Acet-p-amidophenyloxynaphtylharnstoffmonosulfosäure 2050.
1, 8-Amidonaphtol-3, 6-disulfosäure 2054.
Amidonaphtoldisulfosäure K 2052.
1, 4, 8-Naphtoldisulfonsäure 1365.
1, 4 8-Naphtoldisulfonsäureschwefligsäureester 1365.
p-Oxyphenyl-2-amino-8-oxynaphtalin-6-sulfosäure $OH.C_6H_4.NH.C_{10}H_5OH.SO_3H$ 1389.
p-Äthoxyphenyl-2-amino-8-oxynaphtalin-6-sulfosäure $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_{10}H_5(OH).SO_3H$ 1389.
Dinaphtoxy-α-dipropionyläthylendiphenyldiamine $[C_{10}H_7.O.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5).CH_2]_2$ 1403.
Di-α-naphtoxy-α-propionyl-äthylendi-o-tolyldiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ 1403.
Di-α-naphtoxypropionyläthylendi-p-tolyldiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ 1403.
Di-α-naphtoxy-α-propionyläthylendi-α-naphtyldiamin 1404.
Di-α-naphtoxyisobutyryläthylendi-p-tolyldiamin $C_{44}H_{44}O_4N_2$ 1405.
Thionaphtol 2071.
Naphtyldisulfid 2071.
Chlorthionaphtol 2071.
Chlornaphtyldisulfid 2071.
Bromthionaphtol 2071.
Bromnaphtyldisulfid 2071.
Methyl-α-naphtylsulfid $C_{11}H_{10}S$ 1451.
Äthyl-α-naphtylsulfid $C_{12}H_{12}S$ 1451.
Benzyl-α-naphtylsulfid $C_{17}H_{14}S$ 1451.
Selenonaphtol 2071.
β-Naphtol 1366, 1391, 1459.
α-Nitroso-β-naphtol 1675.
1-Nitro-β-naphtyläthyläther 1390.
1-Nitro-6-brom-β-naphtol $C_{10}H_6BrNO_3$ 1433.
Dinitro-β-naphtol 1459.
Dinitro-β-naphtolmethyläther $C_{11}H_8O_5N_2$ 1459.
2, 7-Amidonaphtol 1366.
β-Naphtoldisulfosäure 1329.
β-Naphtoldisulfosäure γ 2035.
p-Dimethylanilino-7-oxynaphtalin $C_{18}H_{18}ON_2$. Diacetylverb. 1385.
Phenyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfosäure $C_6H_5.NH.C_{10}H_5OH.SO_3H$ 1389.
Di-β-naphtoxy-α-propionyläthylendi-o-tolyldiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ 1403.
Di-β-naphtoxypropionyläthylendi-p-tolyldiamin 1403.
Di-β-naphtoxy-α-propionyläthylendi-α-naphtyldiamin $C_{48}H_{40}O_4N_2$ 1404.
Di-β-naphtoxyisobutyryläthylendiphenyldiamin $C_{42}H_{40}O_4N_2$ 1405.
Di-β-naphtoxyisobutyryläthylen-di-p-tolyldiamin $C_{44}H_{44}O_4N_2$ 1405.
Di-β-naphtoxyisobutyryläthylendi-β-naphtyldiamin $C_{50}H_{44}O_4N_2$ 1406.
Dioxydinaphtylamindisulfosäure $C_{20}H_{15}O_8NS_2$ 1365.
Trinaphtomethylenamin $[C_{10}H_6(OH)CH_2]_3N$ 1391.
p-Dimethylnaphtol $C_{12}H_{12}O$ 1836.

Höhere einwertige Phenole

Anisylidenphenylnitromethan $C_{15}H_{13}O_3N$ 1614.
4-Oxy-4′-dimethylamidodiphenylmethan $C_{15}H_{17}ON$. Benzoylverbindung $C_{22}H_{21}O_2N$ 1376.
3, 5-Dibrom-4-oxy-4′-dimethylamidodiphenylmethan. Bromhydrat $C_{15}H_{16}ONBr_3$, Jodmethylat 1376.
2, 3, 5 - Tribrom-4-oxy-4′-dimethylamidoas-diphenyläthan $C_{16}H_{16}ONBr_3$ 1376.
Bromhydrat des 2, 3, 5-Tribrom-4-oxy-4′-dimethylamidodiphenylmethans $C_{15}H_{15}ONBr_4$. Base u. Jodmethylat 1375, 1376.
2, 5-Dimethyl-4-oxy-4′-dimethylamidodiphenylmethan $C_{17}H_{21}ON$ 1376.

-Dimethyl-6-brom-4-oxy-4'-dimethyl-midodiphenylmethan $C_{17}H_{20}ONBr$ 376.
Dimethyl-3, 6-dibrom-4-oxy-4'-di-ıethylamidodiphenylmethan $_{17}H_{19}ONBr_2$. Acetylderivat und essen Jodmethylat 1372.
'rimethylammoniumbase des 2, 5-Di-ıethyl-3, 6-dibrom-4-oxydiphenyl-ıethans $C_{16}H_{22}O_2NBr_2$ 1372.
äthylat des 2, 5-Dimethyl-3, 6-di-rom-4-oxy-4'-dimethylamidodi-henylmethans $C_{19}H_{24}ONBr_2J$. Am-ıoniumbase $C_{19}H_{25}O_2NBr_2$ 1374.
-Dimethyl-3, 6-dibrom-4-oxy-3'-brom-'-dimethylamidodiphenylmethan $_{17}H_{18}ONBr_3$. Acetylverbindung u. eren Bromhydrat 1373.
-Dimethyl-3, 6-dibrom-4-oxy-2'-di-ıethylamido-5'-amidodiphenyl-ıethan $C_{17}H_{20}ON_2Br_2$. N-Acetat er Base, Diacetat 1374.
-Dimethyl-3, 6-dibrom-4-oxy-4'-di-thylamidodiphenylmethan. Acetyl-erbindung $C_{21}H_{25}O_2NBr_2$ und Jod-ıethylat der Acetylverbindung $_{22}H_{28}O_2NBr_2J$ 1374.
-Dimethyl-3, 6-dibrom-4-oxy-3'-brom-'-diäthylamidodiphenylmethan $_{19}H_{22}ONBr_2$ 1374.
-Dimethyl-2, 6-dibrom-4-oxy-4'-di-ıethylamidodiphenylmethan $_{17}H_{19}ONBr_2$. Jodmethylat und ıcetylverbindung des Jodmethylats 375.
-Dimethyl-2, 6-dibrom-4-oxy-3'-brom-'-dimethylamidodiphenylmethan $_{17}H_{18}ONBr_3$. Acetylverbindung und odmethylat 1375.
-Dimethyl-2, 6-dibrom-4-oxy-4'-di-thylamidodiphenylmethan $_{19}H_{23}ONBr_2$ 1375.
nisylphenylmonochloräthylen $_{15}H_{13}OCl$ 1321.
nisylphenyldichloräthylen $_{15}H_{14}OCl_2$ 1321.
-Anisylphenylmonobromäthylen $_{15}H_{13}OBr$ 1321.
[ethoxystilben $C_{15}H_{14}O$. Dibromid 292.
ınisylphenylmonochloräthylen $_{15}H_{13}OCl$ 1321.
ınisylphenylmonobromäthylen $_{15}H_{14}O$ 1321.
enyldi-β-hydroxynaphtylmethan 329.
-Diphenyl-5-cumylphenol 1641.
-Diphenyl-5-cumylphenolacetat 641.
-Dicumyl-5-phenylphenol 1641.
-Dicumyl-5-phenylphenolacetat 1641.
γ-Triphenyl-γ-hydroxydihydroanthracen $C_{32}H_{24}O$ 1269.
Dihydroanthranolmethyläther 1347.
Dihydronitroanthranol $C_{14}H_{10}(OH)(NO_2)$ 1347.
Dihydronitroanthranylnitrit $C_{14}H_{10}O_4N_2$ 1346.
Dihydronitroanthranylnitrat $C_{14}H_{10}O_5N_2$ 1346.
Dihydronitroanthranylacetat $C_{16}H_{13}NO_4$ 1346.
Dihydronitroanthranolmethyläther $C_{15}H_{13}NO_3$ 1346.
Dihydronitroäthylanthranol $C_{16}H_{15}NO_3$ 1347.
Anthranol $C_{14}H_{10}O$ 1347.
Oxydibenzylanthracen $C_{28}H_{22}O$. Essigsäureester 1296.
Biphenylenphenyl-4'-oxyphenylmethan $C_{25}H_{18}O$ 1309.
p-Oxytriphenyl-p-tolylmethan $C_{26}H_{14}O$ 1492.
p-Acetoxytriphenyl-p-tolylmethan 1492.
p-Acetoxytetraphenylmethan $(C_6H_5)_3C.(C_6H_4.O.COCH_3)$ 1492.

Phenole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Phenole $C_nH_{2n}O_2$.

α-Cyklohexandiol-1, 2 1267.
β,γ-Methylcyklohexanglycol $C_7H_{14}O_2$ 1266.
Diacetin $C_7H_{12}(CH_3COO)_2$ 1266.

Phenole $C_nH_{2n-4}O_2$.

C-Carbanilid aus Phenylhydroresorcin $C_{19}H_{17}O_3N$ 1119.
O-Carbanilid aus Phenylhydroresorcin $C_{19}H_{17}O_3N$ 1119.
Dimethylhydroresorcin 1119, 1462.
O-Acetyldimethylhydroresorcin $C_{10}H_{14}O_3$ 1463.
C-Acetyldimethylhydroresorcin $C_{10}H_{14}O_3$ 1463.
C-Carbanilid aus Dimethylhydroresorcin $C_{15}H_{17}O_3N$ 1119.
O-Carbanilid aus Dimethylhydroresorcin $C_{15}H_{17}O_3N$ 1119.

Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$.

Phenole $C_6H_6O_2$.
Brenzcatechin 138, 1467, 1479.
Guajacol 1463.
Dinitroguajacol 1441.
Dipropylcarbaminsäureguajacylester $C_{14}H_{21}O_2N$ 1433.
Brenzcatechindimethyläther (Veratrol) 1463.

Veratrylchlorid $C_9H_{11}O_2Cl$ 2009.
Mononitroveratrol 1463.
Dinitrobrenzcatechindimethyläther $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)_2$ 1441.
Trinitrobrenzcatechindimethyläther (Trinitroveratrol) $C_6H(OCH_3)_2(NO_2)_3$ 1442.
Oxymethyloxyäthyltrinitrobenzol $C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_5)(NO_2)_3$ 1441.
Thiocarbonylthiobrenzcatechin 2015.
Resorcin 138, 1444, 1968. Schwefligsäureester 1366.
Nitroresorcin $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$ 1465.
Trinitrodioxybenzol 1831.
6-Nitro-2, 4-dibromresorcin $C_6H_3BrNO_4$ 1432.
4, 6-Dinitroresorcin 1465, 1968.
4, 6-Dinitro-2-bromresorcin $C_6H_3BrN_2O_6$ 1432.
4-Amidoresorcin 1465.
6-Amido-2, 4-dibromresorcin 1432.
Tetraacetylamidodibromresorcin $C_{14}H_{13}Br_2NO_6$ 1432.
Hetralin (Resorcinohexamethylentetramin) $C_6H_{12}N_4 . C_6H_6O_2$ 1463.
Resorcindisulfosäure 1465.
Nitroresorcindisulfosaures Kalium $C_6H_3NO_{12}S_2K_2$ 1465.
Nitroresorcindisulfosäure 1465.
Resorcinmonomethyläther 1463, 1464.
α-Nitrosoresorcinmonomethyläther 1464.
Urethan des Nitrosoresorcinmonomethyläthers $C_{14}H_{12}O_4N_2$ 1465.
Dinitroresorcinmonomethyläther 1441.
Amidoorcinmonomethyläther $C_6H_2(OH)(NH_2)(CH_3)(OCH_3)$ 1466.
Resorcindimethyläther 1463.
Nitrosoresorcindimethyläther 1465.
Nitroresorcindimethyläther-1, 3, 4 1441.
Dinitroresorcindimethyläther 1441, 1442.
α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther 1464, 1465.
2-Amido-5-äthoxyphenol 1465.
α-Amidoresorcinmonoäthyläther. Chlorhydrat $C_6H_3(OH)(NH_3Cl)(OC_2H_5)$ 1465.
Diacetylderivat des Amidoresorcinmonoäthyläthers $C_{12}H_{15}O_4N$ 1465.
α-Nitrosoresorcindiäthyläther 1464.
Dinitroresorcindiäthyläther 1441.
Tetrachlorresorcindiäthyläther $C_{10}H_{10}O_2Cl_4$ 1339.
Dinitroresorcindiäthyläther 1339.
Hydrochinon 138, 173, 1467, 1479.
Hydrochinondimethyläther 886.
Trichlorhydrochinon $C_6H_3O_2Cl_3$ 1435.
2, 3, 5, 6-Tetrachlor-1, 4-dioxybenzol 1976.
p-Methoxyphenol 2070.
Jodhydrochinondimethyläther 1289.
p-Äthoxyphenol 2070.
Bihydrochinon 1289.
Perchlorphenylenoxyd $(C_6Cl_4O_2)x$ 18..

Phenole $C_7H_8O_2$.

Homobrenzcatechin 1445.
1-Methyl-3, 4-dimethoxy-6-nitrobenzol (6-Nitrohomoveratrol) $C_9H_{11}NO_4$ 1802, 1861.
Dibromamidoorcin 1466.
β-Amidoorcin. Pikrat $C_{13}H_{12}O_9N_4 + H_2O$ 1466.
Diamidoorcin $C_7H_{10}N_2O_2$ 1587, 158..
Diacetylorcinol $C_{11}H_{12}O_4$ 1120.

Phenole $C_8H_{10}O_2$.

Äthylbrenzcatechin $C_8H_{10}O_2$ 1467.
Äthylbrenzcatechincarbonat $C_9H_8O_3$ 1467.
Äthylmethylenbrenzcatechin 1467.
Dichlormethylendioxyäthylbenzol $C_9H_8O_2Cl$ 1467.
Piperonylmonobromäthan $C_9H_9O_2Br$ 1635.
Piperonyldibromäthan $C_9H_8O_2Br_2$ 1635.

Phenole $C_9H_{12}O_2$.

Propylbrenzcatechin 1468.
Propylbrenzcatechincarbonat $C_{10}H_{10}O_3$ 1468.
Dichlormethendioxypropylbenzol 1467.
Diphenoxymethendioxypropylbenzol $C_{22}H_{20}O_3$ 1468.
Isopropylbrenzcatechin $C_9H_{12}O_2$ 1467.
Isopropylbrenzcatechincarbonat 1467.
Isopropylveratrol 1467.
Nitrophenol $C_6H_2(C_3H_7)(OH)(OCH_3)(NO_2)$ 1470.
Nitrodihydromethyleugenol $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2(NO_2)$ 1469, 1470.
Dihydrosafrol 1467, 1469.
Chlordihydroisosafrol (3, 4-Methylen-3, 4-dioxyphenyl-1′-chlor-1-propan) $C_{10}H_{11}OCl$ 1635.
Dichlormethylendioxyisopropylbenzol $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ 1467.
Nitrodihydrosafrol $C_6H_2(C_3H_7)(O_2CH_2)(NO_2)$ 1469.
Dinitrodihydrosafrol $C_6H(C_3H_7)(NO_2)(O_2CH_2)(NO_2)$ 1469.
Amidodihydrosafrol $C_{10}H_{13}O_2N$ 1469.
Nitroamidodihydrosafrol $C_6H(C_3H_7)(NH_2)(O_2CH_2)(NO_2)$ 1470.
Diamidodihydrosafrol $C_{10}H_{14}O_2N_2$ 1469.
Hydrothymochinon 1769, 1774.
Isopropylhydrochinondimethyläther $C_{11}H_{16}O_2$ 1431.

Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$.

Phenole $C_9H_8O_2$.

Piperonyläthylen (3, 4-Methylen-3, 4-dioxyphenyl-1-äthan) $C_9H_8O_2$ 1484, 1635.

olymeres Piperonyläthylen $(C_9H_8O_2)_n$ 1635.
iperonylidennitromethan $C_9H_7O_4N$ 1613.
anillidennitromethan $C_9H_9O_4N$ 1613.
etrahydronaphtylenglycol 1268.
romhydrin eines Tetrahydronaphtylenglycols $C_{10}H_{10}BrOH$ 1268.
henole $C_9H_{10}O_2$.
-Piperonylidennitroäthan $C_{10}H_9O_4N$ 1613.
itrophenol $C_9H_{11}O_4N$ 1469.
seudoallylveratrol 1447.
soeugenol 1449.
seudoallylguajacol 1447.
ugenol 1756, 1768, 1769.
ugenolmethyläther 1756, 1768.
ethyleugenol. Nitrosit $C_{11}H_{14}N_2O_5$ 1481.
somethyleugenol. Pikrat $C_{17}H_{17}O_9N_3$ 1468.
itrosochlorid des Methylisoeugenols 1450.
soeugenoläthyläther 1468, 1890.
ibromäthylisoeugenol $C_{12}H_{15}Br_2O_2$ 1469.
ibromäthylisoeugenoldibromid $C_{12}H_{14}Br_4O_2$ 1469.
seudoallylmethylenbrenzcatechin 1448.
afrol 1469, 1768.
sosafrol (3, 4-Methylen-3, 4-dioxyphenyl-1'-propen) $C_{10}H_{10}O_2$ 1449, 1485, 1635, 1636.
sosafrolnitrit 1450.
sosafrol. Pikrat $C_{16}H_{13}O_9N_3$ 1468.
-Nitroisosafrol 1450.
sopropylenbrenzcatechin (Dihydropseudosafrol) 1467.
'-Methovinylhydrochinondimethyläther $C_{11}H_{14}O_2$ 1431.

Phenole $C_nH_{2n-10}O_2$.

henylhydroresorcin 1462.
-Acetylphenylhydroresorcin $C_{14}H_{14}O_3$ 1463.
-Acetylphenylhydroresorcin $C_{14}H_{14}O_3$ 1463.

Phenole $C_nH_{2n-12}O_2$.

Dioxynaphtaline.

-Aminonaphtohydrochinon (1, 4-Dioxy-5-aminonaphtalin) $C_{10}H_9O_2N$ 1460.
riacetylderivat des Dioxyaminonaphtalins $C_{10}H_5.NH.COCH_3(O.COCH_3)_2$ 1460.
, 5-Dioxynaphtalin 1366.
, 8-Dioxynaphtalin. Schwefligsäureester 1366.
1, 8, 4 (= 5)-Dioxynaphtalinsulfosäure 1366.
Monochlor-1, 8-dioxynaphtalin-3, 6-disulfosäure 1471.
2, 3-Dioxynaphtalin 1470.
1, 4-Dichlor-2, 3-dioxynaphtalin $C_{10}H_6Cl_2O_2$ 1470.
1, 4-Dibrom-2, 3-dioxynaphtalin $C_{10}H_6Br_2O_2$ 1471.
6, 7-Dibrom-2, 3-dioxynaphtalin $C_{10}H_6Br_2O_2$ 1471.
1, 4, 6, 7-Tetrabrom-2, 3-dioxynaphtalin $C_{10}H_4Br_4O_4$ 1471.
2, 5, 7-Dioxynaphtalinsulfosäure 1365.
2, 5, 7-Dioxynaphtalinsulfosäure-schwefligsäureester $C_{10}H_8O_7S_2$ 1365.
2, 6-Dimethoxynaphtalin 1260.
2, 8, 6-Dioxynaphtalinsulfosäure 1366.

Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$.

Benzylhydrochinon $C_{13}H_{12}O_2$ 1640.
p-Toluolsulfonsäure-2, 2'-dioxydiphenyl $C_{26}H_{22}S_2O_6$ 1288.
p-Toluolsulfonsäureester des 2, 2'-Dioxyphenyls 1288.
Dimethoxydiphenyl 2031.
2, 2'-Dimethoxydiphenyl $C_{14}H_{14}O_2$ 1288.
4, 4'-Diamino-3, 3'-dimethoxy-6, 6'-dinitrodiphenyl $C_{14}H_{14}N_4O_6$ 2018.
3-Chlor-4, 4'-dihydroxydiphenyl $C_{12}H_9O_2Cl$ 1320.
3, 3'-Dichlor-4, 4'-dihydroxydiphenyl $C_{12}H_8O_2Cl_2$ 1320.
3, 3', 5-(?)-Trichlor-4, 4'-dihydroxydiphenyl $C_{12}H_7O_2Cl_3$ 1320.
4, 4'-Dimethoxydiphenyl $C_{14}H_{14}O_2$ 1288.
4, 4'-Diäthoxydiphenyl $C_{16}H_{18}O_2$ 1289.
Dinitrobromdiphenol $C_{12}H_6Br_2N_2O_6$ 1432.
Tetramethyldiamidoxanthen $C_{17}H_{20}N_2O$ 1504.
Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan 1471.
Dinitrodibromdioxydiphenylmethan $C_{13}H_8Br_2N_2O_6$ 1432.
Dinitrotetrabromdioxydiphenylmethan $C_{13}H_6Br_4N_2O_6$ 1432.
Tetramethyl-p-diamido-p-diphenyl-p-diamido-m-dioxydiphenylmethan $C_{29}H_{32}O_2N_4$ 1385.
p-Dioxystilbenpseudochlorid $C_{14}H_{12}Cl_2O_2$ 1473.
p-Diacetoxydibenzyldichlorid (Diacetoxystilbendichlorid) $C_{18}H_{16}Cl_2O_4$ 1474.
p-Dioxystilbenpseudobromid (p-Dioxydibenzylpseudobromid) $C_{14}H_{12}Br_2O_2$ 1473.
p-Diacetoxydibenzyldibromid (p-Diacetoxystilbendibromid) $C_{18}H_{16}Br_2O_4$ 1473, 1474.

Diphenoyläthan 1434.
Dimethyläther des Diphenoyläthans $C_{16}H_{14}O_2$ 1434.
p-Diphenyloldimethylmethan 1472.
p-Diacetyldiphenyloldimethylmethan 1472.
Tetramethyl-p-dioxydiphenylmethan 1472.
Tetramethyltetrabrom-p-dioxydiphenylmethan 1472.
Dinitro-p-diphenyloldimethylmethan $(CH_3)_2C[C_6H_3(OH)(NO_2)]_2$ 1472.
Tetranitro-p-diphenyloldimethylmethan $(CH_3)_2C[C_6H_2(OH)(NO_2)_2]_2$ 1472.
Diamino-p-diphenyloldimethylmethan 1472.
Di-o-oxybenzylidendiamino-p-diphenyloldimethylmethan $(CH_3)_2C[C_6H_3(OH).N:CH.C_6H_4.OH]_2$ 1472.
Dimethoxy-m-ditolyl $C_{14}H_{12}(OCH_3)_2$ 2031.
Diphenoylheptan $C_{19}H_{24}O_2$ 1434.
Dimethyläther des Diphenoylheptans $C_{21}H_{28}O_2$ 1434.

Höhere zweiwertige Phenole.

p-Dioxystilben $C_{14}H_{12}O_2$ 1474.
Piperonylidenphenylnitromethan $C_{15}H_{11}O_4N$ 1614.
p-Diacetoxystilbenmonochlorid $C_{18}H_{15}ClO_4$ 1474.
p-Diacetoxystilbenmonobromid $C_{18}H_{15}BrO_4$ 1474.
p, p-Dimethoxystilben 1260.
Methylenäther des 3, 3-Dioxystilbens $C_{15}H_{12}O_2$. Dibromid 1307.
p-Dioxytolan $C_{14}H_{10}O_2$ 1474.
Phenyloxanthranol 1294, 1295.
α, α-Dinaphtol $C_{20}H_{14}O_2$ 1461.
β, β-Dinaphtol 1461.
3, 4-Dimethoxytriphenylcarbinol $C_{21}H_{20}O_3$ 1498.
3, 4-Dimethoxytriphenylchlormethan $C_{21}H_{19}O_2Cl$ 1498.
3, 4-Diphenyl-5-anisylphenol 1641.
3, 4-Diphenyl-5-anisylphenolacetat 1641.
2, 2-Dinaphtol 2035.
β, β-Dinaphtol 2035.
Anhydrid des Phenyldi-β-hydroxynaphtylmethans $C_{27}H_{18}O$. Dinitroverb. $C_{27}H_{16}O(NO_2)_2$ 1487.
Dioxydiphenyldihydrophenanthren $C_{26}H_{20}O_2$ 1297.
Diphenyldioxydihydrophenanthren 1297.
Symm. γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracen 1294.
γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracen. Monomethyläther $C_{27}H_{22}O_2$ 1295.
Äthoxyldibenzylanthracen $C_{30}H_{26}O$ 1296.
4′, 4′-Dioxyhexaphenyl-p-xylol $C_{44}H_{34}O_2$ 1312.
γ-Dioxy-γ-diphenylanthracen $C_{26}H_{[illegible]}O_2$ 1694.

Phenole mit drei Atomen Sauerstoff.

Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$.

Phenole $C_6H_6O_3$.
Pyrogallol 174, 1475, 1476, 1477, [illegible]
Pyrogallolcarbonat 1475.
Dipyrogalloltricarbonat 1475.
Pyrogallolkohlensäuremethylester [illegible]
Pyrogallolkohlensäureäthylester $C_9H_{10}O_5$ 1475.
Pyrogallolkohlensäurediäthylamid 1475.
Pyrogallolcarbonattriäthylamin $C_{20}H_{23}NO_8$ 1475.
Pyrogallolkohlensäureanilid $C_6H_5.NH.CO.O.C_6H_3(OH)_2$ 1475.
Pyrogallolkohlensäure-p-phenetidin 1475.
Monobrompyrogallol $C_6H_5O_3Br$ [illegible]
Monobrompyrogallolcarbonat $C_7H_3O_4Br$ 1475.
4, 6-Dibrompyrogallol $C_6H_4O_3Br_2$ [illegible]
Dibrompyrogallolcarbonat $C_7H_2O_4Br_2$ 1475.
4-Nitropyrogallol $C_6H_5O_5N$ 1475.
Triacetyl-4-nitropyrogallol $NO_2.C_6H_2(O.COCH_3)_3$ 1476.
Nitropyrogallolcarbonat $C_7H_3NO_[illegible]$ 1475.
Nitropyrogallolkohlensäureäthylester $C_6H_2(NO_2)(OH)_2.O.COOC_2H_[illegible]$ 1475.
Bromnitropyrogallol $C_6H_4O_5NBr$ [illegible]
Bromnitropyrogallolkohlensäureäthylester $C_6HBr(NO_2)(OH)_2.O.COOC_2H_[illegible]$ 1476.
4, 6-Dinitropyrogallol $C_6H(NO_2)_2(OH)_[illegible]$ 1476.
Triacetyl-4, 6-dinitropyrogallol $(NO_2)_2C_6H(O.COCH_3)_3$ 1476.
4-Amidopyrogallol $(HO)_3C_6H_2.NH_2.HCl$ 1476.
Pyrogalloläther 1476, 1477.
Pyrogallolmonomethyläther $C_7H_8O_3$ 1477, 1478.
Pyrogalloldiacetylmonomethyläther $C_6H_3(OCH_3)(OCO.CH_3)_2$ 1477.
Pyrogalloldimethyläther (1, 2, 3-Trioxybenzol-1, 2-dimethyläther) $C_6H_3(OCH_3)_2(OH)$ 1477, 1766.
Pyrogalloltrimethyläther 1477, [illegible]

itropyrogalloltrimethyläther
$O_2 . C_6H_2(OCH_3)_3$ 1476.
ogallolmonoglycolsäure
$_6H_3(OH)_2O . CH_2COOH$ 1478.
xymethyltetranitrodiphenylsulfid
$C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_2]_2S$ 1442.
oroglucin 1479, 1480.
'ricarbanilidophloroglucin
$_{27}H_{21}O_6N_3$ 1119.
nitrophloroglucin $C_6(OH)_3(NO_2)_3$
H_2O 1340.
xaacetylmethylenbisdimethylphloro-
;lucin $C_{29}H_{32}O_{12}$ 1679.
loroglucintrimethyläther 1480.
ıitrophloroglucintrimethyläther
$C_6H(OCH_3)_3(NO_2)_2$ 1442.
lordinitrophloroglucindiäthyläther
$C_{10}H_{11}N_2O_7Cl$ 1339.
initrophloroglucintriäthyläther
$C_6(OC_2H_5)_3(NO_2)_3$ 1340.
lordinitrophloroglucintriäthyläther
$C_{12}H_{15}N_2O_7Cl$ 1339.
:etylmilchsäureguajacol
$C_5H_7O_4 . C_6H_4(OCH_3)$ 937.
:yhydrochinon 1478, 1479.
ntamethoxydiphenylamin
$C_{17}H_{21}NO_5$ 1480.
examethoxydiphenylamin
$C_6H_2(OCH_3)_3 . NH . C_6H_2(OCH_3)_3$
1480.
cydiarylsulfide 1451.
ioxymethyltetranitrodiphenylsulfid
1441.
ioxymethyltetranitrodiphenyldisulfid
1441.
onothiobenzylhydrotoluchinon
$C_{14}H_{14}O_2S$ 1691.

Phenole $C_nH_{2n-8}O_3$.

saron $C_{12}H_{16}O_3$. Pikrat $C_{18}H_{19}O_{10}N_3$
1468, 1480.
ihydroasaron 1480.
ibromasaron 1480.
[yristicin 1481.
somyristicin 1481, 1482.
ihydroisomyristicin 1482.
)iisonitrosoisomyristicin 1482.
'eroxyd des Diisonitrosoisomyristicins
1481.
ınisylhydrochinon $C_{14}H_{14}O_3$ 1670.
ınisylhydrochinondibenzoat $C_{28}H_{22}O_5$
1670.

Phenole $C_nH_{2n-18}O_3$.

-Methoxy-4, 6-dioxyphenanthren 1855.
-Methoxy-4, 6-acetyldioxyphenanthren
$C_{19}H_{16}O_5$ 1855.
Trimethoxyvinylphenanthren
$C_{16}H_9(OCH_3)_3$ 1856.

Phenole mit vier Atomen Sauerstoff.

1, 2, 3, 4-Tetraoxybenzol (Apionol)
$C_6H_6O_4$ 1476.
Tetraacetoxybenzol $C_6H_2(O . COCH_3)_4$
1476.
Apiol 1483.
Petersilienapiol $C_6H(C_3H_5)(OCH_3)$
$(O_2CH_2)(OCH_3)$ 1482.
Dillapiol $C_6H(C_3H_5)(O_2CH_2)(OCH_3)_2$
1482.
1-Allyl-5, 6-dimethoxy-3, 4-methylen-
dioxybenzol $C_6H(CH_2 . CH : CH_2)$
$(O_2CH_2)(OCH_3)_2$ 1482.
Isapiolpikrat $C_{18}H_{17}O_{11}N_3$ 1264, 1468.
Aneth-Isapiol. Pikrat $C_{18}H_{16}O_{11}N_3$
1468.
Maticoäther 1482.
2, 2'-5, 5'-Tetramethoxydiphenyl
$C_{16}H_{18}O_4$ 1289.
2, 3-Dioxyxanthen 1479.
Diacetyldioxyxanthen $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$
1479.
p-Diisopropyltetraoxybenzoltetraacetat
$C_{20}H_{26}O_8$ 1692.
p-Diäthyltetraoxybenzoltetrabenzoat
$C_{38}H_{30}O_8$ 1692.
p-Diäthyltetraoxybenzoldiacetat
$C_{14}H_{18}O_6$ 1692.
p-Diäthyltetraoxybenzoltetraacetat
$C_{18}H_{22}O_8$ 1692.
Tetramethoxy-2, 2'-dinitrodibenzyl
$(C_9H_{10}O_4N)_2$ 1802.
Dithioäthylhydrochinon $C_{10}H_{14}O_2S_2$
1691.
Dithioamylhydrochinon $C_{16}H_{26}O_2S_2$.
Diacetat $C_{20}H_{30}O_4S_2$ 1691.
Dithiobenzylhydrotoluchinon
$C_{21}H_{20}O_2S_2$ 1691.
Dithiophenylhydrotoluchinon
$C_{19}H_{16}O_2S_2$ 1691.
Dithiobenzylhydrochinon $C_{20}H_{18}O_2S_2$
1691.
2, 6-Dithiophenylhydrochinondiacetat
$C_{22}H_{18}O_4S_2$ 1690.
2, 6-Dithiophenylhydrochinon 1690.
3, 6-Dithiophenylhydrochinon
$C_{18}H_{14}O_2S_2$ 1690.
3, 6-Dithiophenylhydrochinondiacetat
$C_{22}H_{18}O_4S_2$ 1690.

Phenole mit fünf und mehr Atomen Sauerstoff.

Pentaoxybenzol $C_6H(OH)_5$ 1476.
Pentaacetoxybenzol $C_6H(O . COCH_3)_5$
1476.
Hexaoxydiphenylmethan (Methylen-
bisoxyhydrochinon) $CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$
1478.

9-Phenyl-2, 3, 6, 7-tetraoxyxanthen $C_6H_5 . CH[C_6H_4(OH)_2]_2O$ 1478.
Purpurogallin $C_{11}H_8O_5$ 1476.
Phenyltrioxyfluoron $C_{19}H_{12}O_5$ 1478.
Phenyltriacetoxyfluoron $C_{19}H_9(C_2H_3O)_3O_5$ 1478.
9-Methyl-2, 3, 7-trioxyfluoron $C_{14}H_{10}O_5$ 1478, 1479.
9-Phenyl-2, 3, 7, 4′-tetraoxyfluoron $C_{19}H_{12}O_6$ 1479.
9-Phenyl-2, 3, 7, 2′-tetraoxyfluoron $C_{19}H_{12}O_6$ 1479.
9-Phenyl-2, 3, 7, 3′, 4′-pentaoxyfluoron $C_{19}H_{12}O_7$ 1479.
Phenylpentaoxyfluoron. Sulfat $(C_{19}H_{12}O_7)_2H_2SO_4 + H_2O$ 1479.
Trithiobenzylhydrochinon $C_{27}H_{24}O_2S_3$ 1691.
2, 3, 6-Trithiophenylhydrochinon $C_{24}H_{18}O_2S_3$ 1690.
2, 3, 6-Trithiophenylhydrochinondiacetat $C_{28}H_{22}O_4S_3$ 1690.

Hydro-Aromatische Alkohole.

l-Quercit $C_6H_{12}O_5$ 1429.
Pentaacetyl-l-quercit $C_{16}H_{22}O_{10}$ 1430.
Hexahydrobenzylalkohol 850, 853.
Cyklohexylcarbinol $C_7H_{14}O$ 1429, 1565.
Cyklohexylmethylcarbinol $C_8H_{16}O$ 1429.
Cyklohexyldimethylcarbinol $C_9H_{18}O$ 1429.
Cyklohexylisobutylcarbinol $C_{10}H_{20}O$ 1429.
β-Methylcyklohexanol 1712.
β-Methylcyklohexanolallyläther $C_7H_{13}O . CH_2 . CH : CH_2$ 145.
Suberylalkohol 1516.
Dicyklohexylcarbinol $C_{13}H_{24}O$ 1429.
1-Methylbicyklo-(1, 3, 3)-nonan-5, 7-diol $C_{10}H_{18}O_2$ 1640.
Diacetat vom Methylbicyklononandiol $C_{14}H_{22}O_4$ 1640.
Cyklohexencarbinole 1565.
Oxytetrahydrobenzoläthyläther 1267.
Dihydrocuminalkohol $C_{10}H_{16}O$ 1766.

Cholesteringruppe.

Spongosterin $C_{19}H_{32}O$ 1508, 1509.
Spongosterylacetat 1509.
Spongosterylpropionat $C_{19}H_{31}OC_2H_5CO$ 1509.
Spongosterylbenzoat $C_{19}H_{31}OC_6H_5CO$ 1509.
Bromverb. des Spongosterins 1509.
Alstol $C_{24}H_{38}O$ 1512.
Alstolbromid $C_{24}H_{38}OBr_2$ 1512.
Alstolacetat $C_{26}H_{40}O_2$ 1512.
Alstolbenzoat $C_{31}H_{42}O_2$ 1512.
Alstonin 1513.
Isoalstonin $C_{14}H_{22}O$ 1513.
Lupeol $C_{26}H_{42}O$ 1513.
Lupeolbenzoat $C_7H_5O_2C_{26}H_{41}$ 1514.
Lupeolbromid $C_{26}H_{42}OBr_2$ 1514.
Lupeolacetat 1514.
Phytosterin 1510, 1513.
Ampelosterin $C_{26}H_{43}OH$. Acetyl- und Benzoylverb. 1513.
Cholesterin 1509, 1510, 1511, 1512.
Hydrierte Cholesterine 1510.
Cholesterylchlorid 1512.
B-Chlorcholestanon $C_{27}H_{43}OCl$ 1511.
Cholestenon $C_{27}H_{44}O$ 1512.
Semicarbazon des Cholestenons $C_{28}H_{47}ON_3$ 1512.
Chelestenonoxim $C_{27}H_{45}ON$ 1512.
Cholestandion 1510.
Dibromcholestandion $C_{27}H_{40}O_2Br_2$ 1510.
Oxyketonsäure aus Cholesterin $C_{27}H_{44}O_4$ 1510.
Oxim des Methylesters $C_{28}H_{47}O_4N$ 1510.
Cholestandisäure 1510.
Monobromcholestandisäure $C_{27}H_{41}O_5Br$ 1511.
Bromcholestanondisäure $C_{27}H_{41}O_5Br$ 1511.
Tetracarbonsäure aus Cholesterin $C_{27}H_{42}O_8$ 1511.
Lactonsäure aus Cholesterin $C_{27}H_{40}O$ 1511.
Oxydicarbonsäure aus Cholesterin $C_{27}H_{42}O_6$ 1511.
Koprosterin $C_{27}H_{48}O$ 1510.
Arnisterin $C_{28}H_{46}O_2 + C_2H_6O$ 1514.
Arnicin 1514.

Aromatische Alkohole.

Alkohole $C_nH_{2n-6}O$.

Benzylalkohol 853, 1273, 1524, 16.., 1756.
o-Chlorbenzylalkohol 1524.
m-Brombenzylalkohol 1524.
o-Nitrobenzylalkohol 1925, 1926, 19..
Aminoalkohole 1486.
o-Amidobenzylalkohol. O- und N-Benzoate 1483, 1926.
N-Acetyl-o-amidobenzylalkohol. Chlorhydrat $C_9H_{12}O_2NCl$ 1483.
m-Amidobenzylalkohol 1627.
Benzylmethyläther $C_6H_5 . CH_2 . OCH_3$ 885, 944, 1524.
Benzyläthyläther 1524.
m-Chlorbenzyläthyläther 1524.
m-Brombenzyläthyläther 1524.

enzyloxyd 1329.
,4-Tribenzylsulfonpentan (Äthylidencetontribenzylsulfon) $C_{26}H_{30}O_6S_3$ 684.
,5-Tribenzylsulfonhexan (Allylcetontribenzylsulfon) $C_{27}H_{32}O_6S_3$ 685.
[ethyl-2, 6, 6-tribenzylsulfonheptan Methylheptanontribenzylsulfon) $_{29}H_{36}O_6S_3$ 1685.
:hyläther des o-Toluylalkohols $H_3.C_6H_4.CH_2.O.CH_3$ 1485.
m. Phenyläthylalkohol $C_8H_{10}O$ 50, 1437.
nyläthylmethyläther $C_6H_5CH_2CH_2$ OCH_3 885.
nyläthylphenyläther $C_{14}H_{14}O$ 1437.
nylmethylcarbinol $C_8H_{10}O$ 1647.
nylnitroäthanol $C_8H_9O_3N$ 1484.
.inomethylphenylcarbinol $C_8H_{11}ON$ 189.
xyphenyläthylthioharnstoff $_{11}H_{16}ON_2S$ 1189.
nethylaminmethylbenzylcarbinol 486.
:hylaminodimethylphenylcarbinol $_{10}H_{15}ON$ 1486.
iethylaminodimethylphenylcarbinol $_{11}H_{17}ON$ 1486.
iethylphenylcarbinol-o-sulfosäuremethylamid 1545.
iethylphenylcarbinol-o-sulfosäurethylamid 1545.
iethylbenzylsulton $C_9H_{10}SO_3$ 1545.
henylpropanol $C_6H_5.CH_2.CH_2$ CH_2OH 853, 919, 1793.
nylpropylphenyläther $C_{15}H_{16}O$ 437.
nyldimethylaminopropanol $_6H_5(CH_3)COH.CH_2N(CH_3)_2$ 1177.
ylphenylcarbinol 2069.
hylaminophenyläthylcarbinol $_{10}H_{15}ON$ 1486.
iethylaminophenyläthylcarbinol $_{11}H_{17}ON$ 1486.
hylaminomethylbenzylcarbinol $_{10}H_{15}ON$ 1486.
iethylaminomethylbenzylcarbinol $_{11}H_{17}ON$ 1486.
ethylbenzylcarbinol $C_{10}H_{14}O$ 852, 278, 1485.
nylurethan des Dimethylbenzylrbinols 1278.
zyldimethylaminopropanol 1177.
nylmethyläthylcarbinol $C_{10}H_{14}O$ 293, 2096.
nylpropylcarbinol (Butylolbenzol) $_{10}H_{14}O$ 1280.
Butylolbenzol $C_{10}H_{14}O$ 1281.
nylurethan des 1[3]-Butylolbenzols 281.
Methyläthylbenzylcarbinol $C_{11}H_{16}O$ 852.
Phenyldiäthylcarbinol $C_{11}H_{16}O$ 852, 1252.
Diäthylphenylcarbinol-o-sulfosäuremethylamid 1545.
Diäthylphenylcarbinol-o-sulfosäureäthylamid 1545.
C-Diäthyl-N-äthylbenzylsultam 1545.
Metho-(1[3])-butylol-(1[3])-benzol $C_{11}H_{16}O$ (Phenylurethan des Carbinols) 1281.
Phenylisobutylcarbinol $C_{11}H_{16}O$. Chlorid 1281.
Diäthylbenzylcarbinol $C_{12}H_{18}O$ 852, 1278.
Nitrosylchlorid des Diäthylbenzylcarbinols 1278.
Dibromid des Diäthylbenzylcarbinols 1278.
Phenylurethan des Diäthylbenzylcarbinols 1278.
Phenylisopropyläthylcarbinol 1278.
Dimethobutylolbenzol $C_{12}H_{18}O$ 1280.
Metho-(1[3])-pentylol-(1[3])-benzol 1281.
Phenylurethan des Metho-(1[3])-pentylol-(1[3])-benzols. Chlorid des Carbinols 1281.
Carbinol $C_{12}H_{18}O$ 1285.
Mesityläthylcarbinol 1272, 1276.
Isopropylmesitylcarbinol $C_{13}H_{20}O$ 1272, 1276.
Phenylpropylisopropylcarbinol. Chlorid 1279.
Diisopropylphenylcarbinol-o-sulfosäuremethylamid $C_6H_4[.C(C_3H_7)_2OH.SO_2NHCH_3]$ 1546.
Diisopropylphenylcarbinol-o-sulfosäureäthylamid $C_6H_4[.C(C_3H_7)_2.OH.SO_2.NH.C_2H_5]$ 1545.
Isobutylmesitylcarbinol $C_{14}H_{22}O$. Chlorid 1277.
Hexylmesitylcarbinol $C_{16}H_{26}O$ 1277.
Diisoamylphenylcarbinol-o-sulfosäuremethylamid 1546.
Diisoamylphenylcarbinol-o-sulfonsäureäthylamid 1545.

Alkohole $C_nH_{2n-8}O$.

Zimtalkohol 1793.
Methylstyrolcarbinol 1280.
2-Phenyl-1-methoxyäthylen (ω-Methoxystyrolen) $C_9H_{10}O$ 928, 930, 1285.
2-Phenyl-1-äthoxyäthylen $C_{10}H_{12}O$ 928, 930, 1285.
2-Phenyl-1-propoxyäthylen (ω-Propoxystyrolen) $C_{11}H_{14}O$ 928, 930, 1285.
2-Phenyl-1-butoxyäthylen $C_{12}H_{16}O$ 1286.
2-Phenyl-1-isobutoxyäthylen (ω-Isobutoxystyrolen) $C_{12}H_{16}O$ 928, 930.

2-Phenyl-2-methoxyäthylen (α-Methoxystyrolen) $C_9H_{10}O$ 928, 930.
2-Phenyl-2-äthoxyäthylen (α-Äthoxystyrolen) $C_{10}H_{12}O$ 928, 930.
Phenylcyklohexanol $C_{12}H_{16}O$ 1428.
p-Kresylcyklohexanol 1428.
Benzylcyklohexanol 1428.
Cyklohexylphenylcarbinol $C_{13}H_{18}O$ 1429.
Cyklohexylphenylmethylcarbinol $C_{14}H_{20}O$ 1429.

Alkohol $C_nH_{2n-10}O$.

Äther des Phenylacetylencarbinols $(C_9H_7)_2O$ 1250.

Alkohole $C_nH_{2n-14}O$.

Benzhydrol $C_{13}H_{12}O$ 1329, 1429, 1487.
4-Jodbenzhydrol 1290.
Dimethylaminobenzhydrol $C_{15}H_{17}NO$ 1622.
Tetramethyldiaminobenzhydrol 1488.
Tetraäthyldiaminobenzhydrol 1488.
Diphenylmethanfarbstoffe 1488, 1489.
Phenylbenzylcarbinol $C_{14}H_{14}O$ 1292.
Diphenyläthylcarbinol $C_{15}H_{16}O$ 852, 1290, 1293.
l-Isodiphenyloxäthylamin. Benzyliden-, Acetyl-, Benzoylverbindungen 1391, 1392, 1393.
Benzylidenverbindungen des d- und l-Isodiphenyloxäthylamins 1392.
Phenylbenzylmethylcarbinol $C_{15}H_{16}O$ 1291, 1292.
Toluylenhydrat 1292.
Phenylbenzyläthylcarbinol $C_{16}H_{18}O$. Chlorid 1241.
Diphenylpropylcarbinol $C_{16}H_{18}O$. Chlorid $C_{16}H_{17}Cl$ 1291.

Alkohole $C_nH_{2n-16}O$ bis $C_nH_{2n-20}O$.

Diphenylcarbinol (Fluorenalkohol) $C_{13}H_{10}O$ 1298.
Phenyl-α-naphtylcarbinol $C_{17}H_{14}O$ 2073, 2074.

Alkohole $C_nH_{2n-22}O$.

Triphenylcarbinol $C_{19}H_{16}O$ 1307, 1488, 1490, 2072.
Tri-p-chlortriphenylcarbinolchlorid. Peroxyd $C_{38}H_{24}O_2Cl_6$ 1305.
p-Nitrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{15}O_3N$ 1668.
p-Nitrotriphenylcarbinolrhodanid $C_{20}H_{14}O_2N_2S$ 1668.
p-Nitrotriphenylmethylphenylsulfon $C_{25}H_{19}O_4NS$ 1668.
Trinitrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{13}N_3O_7$ 1301, 1490.
Triphenylcarbinol-o-sulfosäuremethylamid 1546.
Triphenylcarbinol-o-sulfosäureäthylamid 1545.
Triphenylmethanfarbstoffe 1489, 1496, 1497, 1498, 1505.
o-Aminotriphenylcarbinol $C_{19}H_{17}ON$ 1494, 1495.
Acetyl-o-aminotriphenylcarbinol $C_{21}H_{19}O_2N$ 1495.
Anhydroverb. des o-Aminotriphenylcarbinols $C_{19}H_{15}N$ 1495.
Anhydroacetyl-o-aminotriphenylcarbinol $C_{21}H_{17}ON$ 1495.
o-Dimethylaminotriphenylcarbinol $C_{21}H_{21}ON$ 1495.
o-Phenylaminotriphenylcarbinol $C_{25}H_{21}ON$ 1495.
Derivate des p-Aminotriphenylcarbinols 1667.
Salzsaures p-Aminotriphenylcarbinol $C_{19}H_{17}ON.HCl$ 1667.
Pikrat des p-Aminotriphenylcarbinols $C_{19}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$ 1667.
Rhodanid des p-Aminotriphenylcarbinols 1667.
Anhydroverb. des p-Aminotriphenylcarbinols $(C_{19}H_{15}N)_2 + 3\ C_5H_5N$ 1667.
p-Monomethylaminotriphenylcarbinol 1493.
p-Dimethylaminotriphenylcarbinol $C_{21}H_{21}ON$ 1493.
p-Anilidotriphenylcarbinol 1668.
Phenylimid des 7,7-Diphenylchinomethans $C_{25}H_{19}N$ 1668.
Chlorhydrat des Diphenylchinomethanphenylimids $C_{25}H_{20}NCl$ 1668.
Pikrat des Diphenylchinomethanphenylimids $C_{31}H_{22}O_7N_4 + {}^1/_2\ C_6H_6$ 1668.
p-Anilidotriphenylcarbinolmethyläther $C_{26}H_{23}ON$ 1668.
Di-p-aminotriphenylcarbinol $C_{19}H_{18}ON_2$ 1494.
Farbsalze des Di-p-aminotriphenylcarbinols (p-Aminofuchsonimoniumsalze) 1494.
Fuchson 1493.
Fuchsonimin. Fuchsonimoniumchlorid 1493.
Farbbase des Viridins (p-Phenylaminofuchsonphenylimin) $C_{31}H_{24}N_2$ 1494.
Farbbase des Triphenylpararosanilinblaus (Diphenylaminofuchsonphenylimin) $C_{37}H_{28}N_2$ 1494.
Di-p-aminotriphenylcarbinolmethyläther $C_{20}H_{20}ON_2$ 1494.
Diacetyldi-p-aminotriphenylcarbinol $C_{23}H_{22}O_3N_2$ 1494.

methyldiamidotriphenylcarbinol $C_{21}H_{22}ON_2$ 1489.
methyldicyandiamidotriphenylcarbinol $C_{23}H_{20}ON_4$ 1489.
ılachitgrün 137, 1488, 1497.
ılachitgrünoxalat $C_{23}H_{26}ON_2$. $2\,C_2H_2O_4 . 3\,H_2O$ 1488, 1500.
iaminotriphenylcarbinol $C_{19}H_{19}N_3O$ 1301.
ukanilin 1491, 1499, 1501.
iacetylparaleukanilin $C_{25}H_{25}O_3N_3$ 1498.
ɔsanilin 1301, 1491, 1497, 1499, 1501, 1502, 1503.
ɔsanilinsalze 1498, 1500, 1501, 1502.
ıchsine 1500.
eufuchsin 1496.
eufuchsincarbinolmethyläther 1494.
osanilinchlorhydrat $C_{19}H_{18}N_3Cl$ 137, 1301.
arbloses Rosanilinchlorhydrat $C_{20}H_{21}ON_3 . 2\,HCl + 4\,H_2O$ 1503.
richlorhydrat vom Rosanilin 1502.
osanilinsalz der 2-Oxynaphtalinsulfosäure (grüne Kristalle) 1389.
ioxytetramethylrosaminsulfosäure 1503.
arafuchsin 1496.
ararosanilin 1503.
richlorhydrat vom Pararosanilin 1502.
ararosanilinmethyläther (Triaminotriphenylcarbinolmethyläther) $C_{20}H_{21}ON_3$ 1494.
riacetylpararosanilin $C_{25}H_{25}O_4N_3$ 1499.
Iexamethylrosanilin 137.
Iexamethylrosanilinchlorhydrat $C_{25}H_{30}N_3Cl$ 1301.
richlorhydrat vom Hexamethylpararosanilin 1502.
Kristallviolett 1505.
Kristallviolettcarbinolmethyläther 1494.
Cyklohexanrosaniline 1500.
Tetrachlorcyklohexanrosanilin 1503.
Tetraoxycyklohexanrosaniline 1499, 1500.
Hexamethyliertes Tetraoxycyklohexanrosanilin 1500.
Tetraminocyklohexarosanilin 1503.
2-Pararosanilino-naphtalin-6-sulfosäure $(NH_2.C_6H_4)_2C:C_6H_4:N.C_{10}H_6.SO_3H$ 1389.
Triphenylparaleukanilin $C_{37}H_{31}N_3$ 1494.
Triphenylpararosanilin 1494.
Diphenyl-o-tolylcarbinol $C_{20}H_{18}O$ 1491, 1493.
Diphenyl-m-tolylcarbinol $C_{20}H_{18}O$ 1302, 1491, 1493.
p-Tolyldiphenylcarbinol $C_{20}H_{18}O$ 1492, 1493.
Leukomono-, Leukodi- und Leukotritoluidin 1499.
Rosamonotoluidin 1499.
Rosaditoluidin und Rosatritoluidin 1499.
Tetraoxycyklohexanrosaditoluidin 1499.
Tetraoxycyklohexanrosatritoluidin 1500.
Anilinblau 1496.
Phenylimid $C_{37}H_{29}N_3$ 1496.
Polymerisationsprod. des Imids $C_{10}H_{17}N_3$ 1496.
Diphenyl-p-anisylcarbinolanilid $C_{26}H_{23}ON$ 1668.
Diphenylbenzylcarbinol $C_{20}H_{18}O$ 1291, 1307.
Diphenylbenzylsulton 1546.
C-Dinitrodiphenyl-N-äthylbenzylsultam 1545.
C-Diaminodiphenyl-N-äthylbenzylsultam 1545.
C-Diphenyl-N-äthylbenzylsultam 1545.
Phenyldibenzylcarbinol $C_{21}H_{20}O$ 1291.
Tribenzylcarbinol $C_{22}H_{22}O$ 1291.
Tri-p-tolylcarbinol $C_{22}H_{22}O$ 1303, 1305, 1505.
Eisessigverb. des Tri-p-tolylcarbinols $C_{22}H_{22}O + C_2H_4O_2$ 1505.
Äthoxy-p-tritolylmethan $C_{24}H_{26}O$ 1303, 1505.
Tri-p-tolylmethylrhodanid $C_{23}H_{21}NS$ 1506.
Tri-p-tolylmethylsulfonsaures Natrium $C_{22}H_{21}O_3SNa + H_2O$ 1506.
B-Tri-p-tolylmethylhydroxylamin $C_{22}H_{23}ON$ 1506.
Bistri-p-tolylmethylhydroxylamin $C_{44}H_{43}ON$ 1506.
Acetyltri-p-tolylmethylhydroxylamin 1506.
Trinitrotri-p-tolylcarbinol $C_{22}H_{19}O_7N_3$ 1506.
Hexanitrotri-p-tolylcarbinol $C_{22}H_{16}O_{13}N_6$ 1506.

Höhere einwertige Alkohole.

Biphenylenphenylcarbinol $C_{19}H_{14}O$ 1308.
Diphenyl-α-naphtylcarbinol $C_{23}H_{18}O$ 2073, 2074.
Farbstoffe der Diphenylnaphthylmethanreihe 1505, 1508.
Diphenyläthyldiphenylcarbinol $C_{27}H_{24}O$ 2072.
Dinaphtylphenylmethanderivate 1505, 1507.
Trinaphtylcarbinol 1305, 1506.

Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Hydrobenzoin $C_{14}H_{14}O_2$ 1645.
Biphenylglycol 1311.
Diphenyläthylenglycolmononitrit 1290.

Diphenyläthylenglycoldinitrit 1290.
Triphenylglycol $C_{20}H_{18}O_2$ 2073.
Diphenyl-p-tolylglycol $C_{21}H_{20}O_2$ 2073.
Diphenyl-α-naphtylglycol $C_{24}H_{20}O_2$ 2073.
Pinakon $C_{26}H_{20}O_2$ 1298.
Anhydrid des Pinakons $C_{26}H_{18}O$ 1298.
Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2$ 1514, 1515, 2073.
Tetraphenylbutandiol $C_{28}H_{26}O_2$ 1515.
Tetraphenyl-p-xylylenglycol $C_{32}H_{26}O_2$ 1310.
Dimethyläther des Tetraphenyl-p-xylylenglycols $C_{34}H_{30}O_2$ 1270.
Diphenyldimethylthiopinakon $C_{16}H_{18}S_2$ 1658.
Tetraphenylthiopinakon $C_{26}H_{22}S_2$ 1658.
Bisdiphenylenthiopinakon $C_{26}H_{18}S_2$ 1659.
Tetrabenzylthiopinakon $C_{30}H_{30}S_2$ 1658.
Tetrabenzyltetramethylthiopinakon $C_{34}H_{38}S_2$ 1659.

Alkohole mit mehr als zwei Atomen Sauerstoff.

Tetraphenylerythrit $C_{28}H_{26}O_4$ 1515.
Tribenzalsorbierit $C_6H_8(C_7H_6)_3O_6$ 869.
Dibenzalsorbierit $C_6H_{10}(C_7H_6)_2O_6$ 869.

Phenolalkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Oxycyklohexancarbinole 1565.

Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

Oxybenzylalkohole 1484.
Diacetat des Dibromsaligenins 1372.
o-Brom-p-oxybenzylalkohol $C_7H_7O_2Br$ 1375.
Amidoxybenzylalkohole 1484.
Dimethyl-p-amidophenylamido-m-oxybenzylalkohol $C_{15}H_{18}O_2N_2$ 1385.
Anisyläthylcarbinol (4-Methoxyphenyläthylcarbinol) 1486.
o-Äthoxyphenyläthylcarbinol $C_{11}H_{16}O_2$ 1430.
Pseudo-p-bromacetoxypropyldibromphenol $C_{11}H_{11}O_3Br_3$ 1449.
1-Methoxy-2-methyl-4-propylol-(4′)-benzol $C_{11}H_{16}O_2$ 1431.
1-Methoxy-3-methyl-4-propylol-(4′)-benzol $C_{11}H_{16}O_2$ 1431.
1-Methoxy-4-methyl-2-propylol-(2′)-benzol $C_{11}H_{16}O_2$ 1431.
Butylol-(1′)-3-methoxybenzol $C_{11}H_{16}O_2$ 1431.

Phenolalkohole $C_nH_{2n-14}O_2$.

Dibrom-p-oxydiphenylcarbinol $C_{13}H_{10}Br_2O_2$ 1446.
Chinonform des Dibrom-p-oxydiphenylcarbinols $C_{13}H_{10}Br_2O_2$ 1447.
Dibrom-p-oxydiphenylmethoxymethan $C_{15}H_{12}Br_2O_2$ 1447.
Dibrom-p-oxydiphenylacetoxymethan $C_{15}H_{12}Br_2O_3$ 1447.
Diphenyläthoxyäthanol $C_{16}H_{18}O_2$ 1082.

Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_2$.

o-Phenoxytriphenylcarbinol $C_6H_5O.C_6H_4.COH(C_6H_5)_2$ 1972.

Phenolalkohole mit drei und mehr Atomen Sauerstoff.

Veratrylalkohol $C_9H_{12}O_3$ 2009.
Methylpiperonylalkohol (3, 4-Methylen-3, 4-dioxyphenyl-1-äthan-1′-ol) $C_9H_{10}O_3$ 1634.
Methylpiperonyläther $C_{18}H_{18}O_5$ 1454, 1635.
Äthylpiperonylalkohol (3, 4-Methylen-3, 4-dioxyphenyl-1-propan-1′-ol) 1635.
Äthylpiperonyläther $C_{20}H_{22}O_5$ 1485.
Acetylderivat des Äthylpiperonylalkohols $C_{12}H_{14}O_4$ 1635.
1′-Methoäthylol-(1′)-2, 5-dimethoxybenzol $C_{11}H_{12}O_3$ 1431.
2-Brom-3-methoxy-4-äthoxy-1-α-oxy-β-brompropylbenzol $C_{12}H_{17}O_3Br$ 1469.
2, 5-Dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-α-oxy-β-brompropylbenzol $C_{12}H_{15}Br_3O_3$ 1469.
Dimethoxydiphenyloxyäthylaminbase $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH(NH_2)C_6H_4.OCH_3$ 1528.
Dioxyhydrobenzoindimethyläther (Chinonform) $C_{16}H_{18}O_4$ 1473, 1474.
Tetraacetyldioxyhydro- u. -isohydrobenzoin $C_{22}H_{22}O_8$ 1474.
Isohydranisoin $C_{16}H_{18}O_4$ 1645.
3, 4-Dioxytriphenylcarbinol $C_{19}H_{16}O_3$ 1498.
3, 4-Dimethoxytriphenylcarbinol $C_{21}H_{20}O_3$ 1498.
Acetylaurin 1490.
Acetylleukaurin 1490.
Oxyfuchsone 1497.
Chin-2-oxyfuchson $C_{19}H_{14}O_2$ 1498.
3, 4-Dioxy-3′, 4′-dimethoxytriphenylcarbinol $C_{21}H_{20}O_5$ 1498.
Protoblau 1498.

Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Iydrierte aromatische Säuren.

examethylencarbonsäure (Cyklohexancarbonsäure) 1515, 1565.
examethylencarbonsäurenitril 1515.
ans-8-Bromhexahydrobenzoësäure $C_7H_{11}BrO_2$ 1566.
Bromhexahydrobenzoësäure $C_7H_{11}BrO_2$ 1566.
δ-Dibromhexahydrobenzoësäure $C_7H_{10}Br_2O_2$ 1566.
exahydroanthranilsäureäthylester 1239.
Bromhexahydro-p-toluylsäure 1722.
δ-Dibromhexahydro-p-toluylsäure $C_8H_{12}O_2Br_2$ 1722.
aphtensäuren 981.
yklohexencarbonsäuren 1516.
-Tetrahydrobenzoësäure 1566.
-Tetrahydro-p-toluylsäure 1722.
-Tetrahydro-p-toluylsäureester $C_{10}H_{16}O_2$ 1722.
methylcyklohexencarbonsäure 1516.
Cykloheptencarbonsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_2$ 1586.
hydrocuminsäure 1766.
ure $C_{10}H_{14}O_2$ 1766.
yklocitrylidenessigsäure 1516, 1517.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

enzoësäure.

enzoësäure $C_7H_6O_2$ 96, 136, 809, 1012, 1299, 1521, 1524, 1543, 1713, 1732, 1987.
agnesiumbenzoat 1252.
uprobenzoat $Cu_2(OCOC_6H_5)_2 . 5NH_3$ 772.
enzoësäureanhydrid 136, 1517, 1732.
trosylbenzoat C_6H_5COONO 909.
enzonitril 1525, 1989.
yanphenin $(C_6H_5CN)_3$ 1525, 1612.
enzoësäureester 944.
enzoësäuremethylester 1524.
enzoësäureäthylester. $AlCl_3$-Verb. 806, 1732.
enzoat des Äthylenbromhydrins $C_9H_9O_2Br$ 1371.
ibenzoin 1023.
Benzoylderivat des Chlormalonaldehyds $C_{10}H_7O_3Cl$ 1099.
äthylester der Dibenzoylweinsäure 145.
exabenzoylderivat des Mannits 810.
ekabenzoylanhydrodimannit $CH_2(COOC_6H_5).(CH.COOC_6H_5)_4 . CH_2.(CH.COOC_6H_5)_4CH_2COOC_6H_5$ 810.
entabenzoyl-l-quercit $C_{41}H_{32}O_{10}$ 1430.
β-Methyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylsäuremethylester $C_{13}H_{11}O_4N$ 1193.
Phenylbenzoat 96.
Tetrachlorphenolbenzoat $C_{13}H_6O_2Cl_4$ 1435.
Pentachlorphenolbenzoat $C_{13}H_5O_2Cl_5$ 1435.
p-Bromphenylbenzoat $C_{13}H_9O_2Br$ 1437.
Benzoat des Dibrom-o-oxybenzylbromids $C_{14}H_9O_2Br$ 1370.
O-Benzoat des Oxyäthylanilins $C_{15}H_{15}O_2N$ 1371.
Dibenzoat des β-Oxyäthylanilins $C_{22}H_{19}O_3N$ 1371.
Benzoyltriphenylpropenol $C_{28}H_{22}O_2$ 2072.
β-Phenyl-β-benzoyloxy-α-cyanacrylsäuremethylester $C_{18}H_{13}O_4N$ 1193.
Eugenolbenzoatjodchlorid $C_{17}H_{16}O_3ClJ$ 817.
Isoeugenolbenzoatjodchlorid $C_{17}H_{16}O_3ClJ$ 817.
Benzoësäureester des 3,3′-Dioxydiphenyls $C_{26}H_{18}O_4$ 1288.
Dibenzoyldiphenoyläthan $C_{28}H_{22}O_4$ 1434.
Dibenzoyldiphenoylheptan $C_{33}H_{32}O_4$ 1434.
Dibenzoat des Dibromsaligenins $C_{21}H_{14}O_4Br_2$ 1370.
Dibenzoxydiphenylmethan 1487.
Benzoyl-4-nitropyrogallol $NO_2.C_6H_2(OH)_2.O.CO.C_6H_5$ 1476.
Benzoylpyrogallolcarbonat 1475.
Tetrabenzoyloxybenzol $C_6H_2(O.COC_6H_5)_4$ 1470.

Verbindungen der Benzoësäure mit Aminen.

Benzamid 1518, 2062.
Benzimidomethyläther C_8H_9NO 1518.
Methylschwefelsaurer Benzimidomethyläther $C_9H_{13}NSO_5$ 1518.
Benzamidosulfonsäure 1526.
Benzamidosulfonsaures Benzamid $C_{14}H_{14}N_2O_5S$ 1526.
Benzoylacetamid 1562, 1563.
s-Dibenzoyloxamid $C_{16}H_{12}O_4N_2$ 1526.
Benzoylsuccinaminsäure $C_{11}H_{11}O_4N$ 1527.
Benzoylsuccinimid $C_{11}H_9O_3N$ 1527.
s-Dibenzoylsuccinamid $C_{18}H_{16}O_4N_2$ 1527.
Dibenzamid 811, 1527.
Dibenzoylchlorimid 1543.
Tribenzamid 1527.
Acetyldibenzoylhydrazin $C_{16}H_{14}O_3N_2$ 2060.
Acetalbenzhydrazid 1945.
Chloralbenzhydrazid $C_9H_7ON_2Cl_3$ 1945.
Glyoxaldibenzoylosazon $C_{16}H_{14}O_2N_4$ 1945.
Dibenzoyloxalhydrazid 1947.

Dibenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}O_2N_2$ 2059, 2061, 2062.
Dibenzoylhydrazinkalium $C_{14}H_{11}O_2N_2K$ 2059.
Quecksilberdibenzoylhydrazinchlorid $C_{14}H_{11}O_2N_2HgCl$ 2060.
Tribenzoylhydrazin 1942, 2060, 2062.
Tetrabenzoylhydrazin 810, 2060.
Methylbenzamid $C_6H_5.CO.NH.CH_3$ 1525.
Methylbenzimidchlorid $C_6H_5.CCl:NCH_3$ 1525.
Benzoylacetmethylamid 1563.
Benzamidomethansulfosaures Na $C_6H_5CONHCH_2SO_3Na$ 1518.
Dimethylbenzamid $C_6H_5.CO.N(CH_3)_2$ 1525.
Diäthylbenzamid 1525.
Benzoyl-ε-chloramylamin $C_{12}H_{16}O.NCl$ 1989.
ε-Chloramylaminbenzimidchlorid 1989.
Dibenzoyldiaminoäthylen $C_6H_{14}O_2N_2$ 1929.
N-Benzoylderivat des Pinakolinnitrimins $C_{13}H_{16}O_2N_2$ 1104.
Dibenzoylcadaverin $C_{19}H_{22}N_2O_6$ 1175.
Dibenzoyläthylhydrazin 2061.
Propylester des Benzoylpropylhydrazins 2061.
Dibenzoylpropylhydrazin 2061.
Benzanilid $C_{13}H_{11}ON$ 96, 1675.
Benzanilidimidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ 1418, 1525.
Benzanilidochlorjodid $C_6H_5.CClJ.NH.C_6H_5$ 1418.
N-Phenylbenziminoäthyläther $C_6H_5.C(OC_2H_5):N.C_6H_5$ 1418.
Isobutyrylbenzanilid $C_{17}H_{17}NO_2$ 811.
1-Benzoylchloramino-2-chloro-4-bromobenzol $C_{13}H_8Cl_2BrNO$ 1401.
1-Benzoylchloramino-4-chloro-6-bromobenzol $C_{13}H_8Cl_2BrNO$ 1401.
1-Benzoylchloramino-2, 4-dichloro-6-bromobenzol 1402.
1-Benzoylchloramino-2, 6-dichloro-4-brombenzol $C_{13}H_7Cl_3BrNO$ 1402.
1-Benzolchloramino-2-chloro-4, 6-dibrombenzol $C_{13}H_7Cl_2Br_2NO$ 1402.
1-Benzoylchloramino-4-chloro-2, 6-dibrombenzol $C_{13}H_7Cl_2Br_2NO$ 1401.
1-Benzoylchloramino-2, 4, 6-tribrombenzol $C_{13}H_7Br_3NClO$ 1401.
Dibenzanilid 811, 1469.
Benzoylbenzolsulfanilid $C_{19}H_{15}O_3NS$ 811.
Methylphenylbenzamid $C_{14}H_{13}ON$ 1525.
N-Benzoat des β-Oxyäthylanilins $C_{15}H_{15}O_2N$ 1371.
o, β-Chlorpropylbenzanilid 1893, 2002.
o, γ-Chlorpropylbenzanilid $C_{16}H_{16}NOCl$ 1989.
o-Allylbenzanilid $C_{16}H_{15}ON$ 2002.
Dibenzoyltoluidine 1654.
Benzo-p-tolylamidochlorjodid $C_6H_5.CClJ.NH.C_7H_7$ 1418.
Dibenzoyl-p-toluidin 1655.
Benzylbenzamid 1615.
Benzylphenylbenzamid $C_6H_5.CO.N(C_7H_7)C_6H_5$ 1525.
Monobenzoyl-2, 6-dibrom-p-phenylendiamin $C_{13}H_{10}Br_2N_2O$ 1425.
Dibenzoylamidobenzylanilin 1929.
N-Benzoat des Dibrom-o-oxybenzanilids $C_{20}H_{15}O_2NBr_2$ 1370.
Dibenzoyl-p-aminophenol $C_{20}H_{15}O_3N$ 1456.
n-Äthylsulfonbenzoyl-p-phenetidid $C_{16}H_{19}O_4NS$ 1455.
Monobenzoylamidoresorcinmonoäthyläther 1465.
N-Benzoat des Isodiphenyloxäthylamins $C_{21}H_{19}O_2N$ 1627.
Dibenzoyldi-p-toluidinomethan 1929.
Dibenzoyldi-p-phenetidylmethan $C_{31}H_{30}O_4N_2$ 1929.
Dimethylphenylbenzamidin $C_6H_5C(NC_6H_5)N(CH_3)_2$ 1519.
Diäthylphenylbenzamidin $C_6H_5C(.NC_6H_5)N.(C_2H_5)_2$ 1519.
Methylphenylbenzylbenzamidin $C_6H_5C(NC_7H_7)N(CH_3)C_6H_5$ 1519.
Diphenylbenzenylamidin $C_6H_5.C(NHC_6H_5)_2$ 1418.
Benzenyldiphenylamidin $C_{19}H_{16}N_2$ 1525.
Triphenylbenzamidin $C_6H_5C(NC_6H_5)N(C_6H_5)_2$ 1519.
Diphenyl-o-anisylbenzamidin $C_6H_5C(NC_6H_4OCH_3)N(C_6H_5)_2$ 1519.
Phenylbenzenylphenylaminoamidin 1525.
Diphenylbenzenylaminoamidin $C_6H_5.C(:NC_6H_5)N(NH_2).C_6H_5$ 1525.
Benzoyldiphenylbenzenylamidoamidin $C_{26}H_{21}N_3O$ 1525.

Verbindungen der Benzoësäure mit Aminosäuren.

Hippursäure 1527, 1530, 1531.
Methylenhippursäure $C_{10}H_9O_3N$ 152
Benzoylhippurhydrazid 1534.
Hippurazid 1532, 1533, 1534, 1533.
Benzoylglycylamidoessigsäure 1232.
Benzoylglycylamidoessigsäurehydrazid 1532, 1534.
Benzoylglycylamidoessigsäureazid 15
Benzoylglycylamidoessigsäureanilid 1533.
Benzoylbisglycylamidoessigsäure 1533
Benzoyldiglycylglycinester 1533.
Benzoyltriglycylamidoessigsäure 1533. 1543.

nzoyltriglycylaminoessigsäureester $C_{17}H_{22}O_6N_4$ 1185.
nzoyltetraglycylamidoessigsäure 1533.
nzoyltetraglycylaminoessigsäureester $C_{19}H_{25}O_7N_5$ 1185.
nzoylpentaglycylamidoessigsäure 1531, 1533, 1542.
nzoylpentaglycylamidoessigsaures Silber 1534.
nzoylpentaglycylamidoessigsäure-äthylester 1533, 1534.
nzoylhexaglycylglycinester 1534.
ppuryl-α-amidopropionsäure 1534.
ppuryl-α-alaninhydrazid 1535.
ppuryl-α-alaninazid 1535.
ppuryl-α-alanyl-α-alanin 1535.
ppuryldialanylalanin 1531, 1534.
ppuryl-α-oxy-β-aminopropionsäure 1538.
ippuryl-β-aminobuttersäure 1532, 1538.
ippuryl-β-aminobuttersäureamid 1539.
ippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid 1539.
cetonhippuryl-β-aminobuttersäure-hydrazid 1539.
ippuryl-β-aminobuttersäureazid 1539.
ippuryl-β-aminobuttersäureanilid 1539.
ippuryl-β-aminobutyryl-β-amino-buttersäure 1539.
ippuryl-β-aminobutyryl-β-amino-buttersäurehydrazid 1540.
ippuryl-β-butyryl-β-aminobuttersäure-azid 1540.
ippuryl-γ-amidobuttersäure 1532, 1540.
ippuryl-γ-aminobuttersäurehydrazid 1540.
ippurylasparaginsäure 1536.
ippurylasparaginsäureamid 1537.
ippurylasparaginsäurehydrazid 1537.
enzoylhippurylasparaginsäure-hydrazid 1537.
cetonhippurylasparaginsäurehydrazid 1537.
Iippurylasparaginsäureazid 1537.
Iippurylasparaginsäureäthylester 1537.
Iippurylasparagylglycinäthylester 1538.
Iippurylasparagylasparaginsäure. Hydrazid. Benzalhydrazid 1538.
Iippurylasparagylasparaginsäure-hydrazianilid 1538.
Iippurylasparagylasparaginsäure-hydraziazid 1538.
Iippuryldiasparagylasparaginsäure 1532.
Dibenzaminodioxytetrol $C_6H_5CO . NH(CH.CO)CO.CHNH.(OC_6H_5)$ 1541.
β-Benzoylalanin $C_{10}H_{11}O_3N$. Ag-Salz $C_{10}H_{10}NO_3Ag$ 1186.
Benzoylalaninbenzoylhydrazid 1536.
Acetonbenzoylalaninhydrazid 1536.
Dibenzoylalaninhydrazin 1536.
Benzoylalaninazid 1536.
Benzoylalaninanilid 1536.
Benzoylalanin-p-toluidid 1536.
Benzoylalanylglycocoll 1536.
Benzoylalanylglycocollhydrazid 1536.
Acetonbenzoylalanylglycocollhydrazid 1536.
Benzoylalanylglycylglycin 1531.
Benzoylalanylalanin 1536.
Benzoylalanylalaninhydrazid 1536.
Benzoyl-d-isoleucin $C_{13}H_{17}NO_3$ 1187.
Hipparafin 1518.
Benzalhippursäure 809.
Anhydrid der Benzalhippursäure 809.
Benzalbenzoylglycylamidoessigsäure-hydrazid 1532.
Benzalhippurylalaninhydrazid 1535.
Benzalhippuryldiasparagylasparagin-säurehydrazihydrazid 1538.
Benzoylisocyanchlorid $C_8H_5ONCl_2$ 1939.
Benzoylimidothiokohlensäuredimethyl-ester 1939.
N-Benzoyl-N′-benzolsulfonylharnstoff $C_{14}H_{12}SO_4N_2$ 1351.
o-Methylbenzoylisoharnstoff. Natrium-salz $C_9H_9O_2NaN_2$ 1408.
o-Methylbenzoylisoharnstoffhydro-chlorid $C_9H_{11}O_2N_2Cl$ 1408.
s-Benzoylphenylharnstoff 1408.
s-Methylbenzoylphenylisoharnstoff. Silbersalz $C_{15}H_{13}O_2AgN_2$ 1408.
Symm. o-Methylbenzoylphenylisoharn-stoff $C_6H_5.CONC(OCH_3).NHC_6H_5$ 1408.
Benzoylpseudoäthylphenylharnstoff 1939.
Benzoylpseudoäthyl-m-chlorphenyl-harnstoff $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$ 1939.
Benzoylpseudomethyl-m-nitrophenyl-harnstoff $C_{15}H_{13}O_3N_3$ 1939.
Benzoylpseudoäthyl-m-nitrophenyl-harnstoff $C_{16}H_{15}O_4N_3$ 1939.
Benzoylpseudomethylpseudocumylharn-stoff 1939.
Benzoylpseudoäthylpseudocumylharn-stoff $C_{19}H_{22}O_2N_2$ 1939.
Benzoylpseudoäthyl-p-anisylharnstoff $C_{17}H_{18}O_3N_2$ 1939.
Benzoylpseudoäthyl-p-tolylharnstoff $C_{17}H_{18}O_2N_2$ 1939.
Benzoyldi-p-tolylharnstoff 1929.
Dibenzoylphenylguanidin $C_{21}H_{17}N_3O_2$ 1415.
Dibenzoylhydrazidoameisensäureäthyl-ester $C_{17}H_{16}O_4N_2$ 2060.
Dibenzoylhydrazidoessigsäure 2060.
Dibenzoylhydrazidoessigsäureäthyl-ester 2060.

Halogenbenzoësäuren.

Monochlorbenzoësäure 809.
o-Chlorbenzoësäure 1543.

o-Chlorbenzoësäureäthylester 1524.
m-Chlorbenzoësäureäthylester 1524.
p-Chlorbenzoësäure 2070.
p-Chlorbenzhydrazid 1125.
l-Arabinose-p-chlorbenzhydrazon 1125.
d-Glucose-p-chlorbenzhydrazon 1125.
o-Brombenzoësaures ψ-Cumidin $C_6H_4BrCOONH_3C_6H_2(CH_3)_3$ 1520.
Sek.-symm. o-Brombenzoylhydrazid $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$ 1944.
m-Brombenzoësaures ψ-Cumidin 1522.
m-Brombenzoësäureäthylester 1524.
Sek.-symm. m-Brombenzoylhydrazid $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$ 1944.
p-Brombenzoësäure 2070.
p-Brombenzonitril $Br.C_6H_4.CN$ 1525.
p-Bromdimethylbenzamid $BrC_6H_4CO.N(CH_3)_2$ 1525.
p-Brombenzhydrazid 1124.
l-Arabinose-p-brombenzhydrazon 1124.
Xylose-p-brombenzhydrazon 1124.
d-Glucose-p-brombenzhydrazon 1124.
d-Mannose-p-brombenzhydrazon 1124.
d-Galactose-p-brombenzhydrazon 1124.
Sek.-symm. p-Brombenzoylhydrazid $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$ 1944.
Chlorbrombenzoësäure 1543.
2-Chlor-3-brombenzoësäure 1543.
2-Chlor-3-brombenzoësäurementhylester 1543.
2-Chlor-4-brombenzoësäure 1543.
2-Chlor-4-brombenzoësäurementhylester 1543.
2-Chloro-4-bromobenzanilid $C_{13}H_9ClBrNO$ 1401.
2-Chlor-5-brombenzoësäurementhylester 1543.
2-Chlor-6-brombenzoësäure 1544.
2-Chlor-6-brombenzoësäurementhylester 1544.
3-Chlor-2-brombenzoësäure 1543.
3-Chlor-2-brombenzoësäurementhylester 1543.
3-Chlor-4-brombenzoësäure 1544.
3-Chlor-4-brombenzoësäurementhylester 1544.
3-Chlor-5-brombenzoësäure 1544.
3-Chlor-5-brombenzoësäurementhylester 1544.
4-Chlor-2-brombenzoësäure 1543.
4-Chlor-2-brombenzoësäurementhylester 1543.
4-Chlor-3-brombenzoësäure 1544.
4-Chlor-3-brombenzoësäurementhylester 1544.
4-Chloro-6-bromobenzanilid $C_{13}H_9ClBrNO$ 1401.
5-Chlor-2-brombenzoësäure 1543.
5-Chlor-2-brombenzoësäurementhylester 1543.
2,6-Dichloro-4-brombenzanilid $C_{13}H_8Cl_2BrNO$ 1401.
2-Chloro-4,6-dibrombenzanilid $C_{13}H_8ClBr_2NO$ 1402.
4-Chloro-2,6-dibrombenzanilid $C_{13}H_8ClBr_2NO$ 1401.
2,4,6-Tribrombenzoësäuremethylester 902.
Jodbenzoësäuren 1544.
o-Jodbenzhydrazid 1125.
o-Jodbenzoesäurementhylester $C_{17}H_{23}JO_2$ 1544.
m-Jodbenzoësäurementhylester 1544

Nitrosobenzoësäuren.

o-Nitrosobenzoësäure 1522.
2-Nitroso-4-chlorbenzanilid $C_{13}H_9O_2N_2$[illegible] 1618.
2-Nitroso-4-brombenzoësäure $C_7H_4O_3NBr$ 1619.
2-Nitroso-4-brombenzoësäureathylester $C_9H_8O_3NBr$ 1619.
m-Nitrosobenzoësäure 1522.
m-Nitrosobenzoësäureäthylester 1524
p-Nitrosobenzoësäure $C_7H_5NO_3$ [illegible]
p-Nitrosobenzoësäuremethylester 1524
p-Nitrosobenzoësäureäthylester 1523, 1524.

Nitrobenzoësäuren.

o-Nitrobenzoësäure 900, 1341.
o-Nitrobenzoësaures ψ-Cumidin $C_{16}H_{18}N_2O_4$ 1522.
Di-o-nitrobenzoylweinsäuredimethylester 1610.
Di-o-nitrobenzoylweinsäurediäthylester 1610.
m-Nitrobenzoësäure 1522.
m-Nitrobenzoësaures ψ-Cumidin 152[illegible]
Methylen-m-nitrohippursäure 1527.
m-Nitrobenzoylsulfocarbimid $m-NO_2C_6H_4CONCS$ 1408.
Methyl-m-nitrobenzoylthiocarbonat $m-NO_2C_6H_4CONC(SH)OCH_3$ 14[illegible]
Methyläthyl-m-nitrobenzoylimidothiocarbonat $m-NO_2C_6H_4CONC(SC_2H_5)OCH_3$ 1408.
Symm. m-Nitrobenzoylphenylharnstoff $m-NO_2C_6H_4CONCONHC_6H_5$ 14[illegible]
o-Methyl-m-nitrobenzoylisoharnstoff $m-NO_2C_6H_4CONC(NH_2)OCH_3$ 14[illegible]
Symm. o-Methyl-m-nitrobenzoylphenylisoharnstoff $m-NO_2C_6H_4.CONC(OCH_3)NHC_6H_5$ 1408.
Di-m-nitrobenzoylweinsäuredimethylester 1609.
Di-m-nitrobenzoylweinsäurediäthylester 1609.
3-Nitro-4-chlorbenzoësäure 1904.
p-Nitrobenzoësäure 1521.
Di-p-nitrobenzoylweinsäurediäthylester $C_{22}H_{20}N_2O_{12}$ 1609.
Di-p-nitrobenzoylweinsäuredimethylester $C_{20}H_{16}N_2O_{12}$ 1609.
o, p, p'-Trinitrotribenzoyltriamidodiphenylamin $C_{33}H_{24}N_7O_9 + H_2O$ [illegible]

initrobenzamid 1595.
initrobenzoylchlorid 1595.
'initrobenzoylglycerin $C_{17}H_{14}O_9N_2$ 65.
ıitrodibenzoyl-p-aminodinitrophenol '$_{20}H_{11}N_5O_{11}$ 1457.
hlor-2, 6-dinitro-4-benzoësäure-ıethylester 1288.
rom-3, 5-dinitrobenzoësäureäthyl-ster 1380.
rinitrobenzoësaures Brom-m-xylidin '$_{15}H_{13}N_4BrO_8$ 1521.
rinitrobenzoësaures Bromdimethyl-n-xylidin $C_{17}H_{17}N_4BrO_8$ 1521.
, 6-Trinitrobenzoësaures Dimethyl-'-cumidin $C_{18}H_{20}N_4O_8$ 1521.
, 6-Trinitrobenzoësaures Dimethyl-nesidin $C_{18}H_{20}N_4O_8$ 1521.
rinitrobenzoësaures Diäthyl-α-naph-ylamin $C_{21}H_{20}N_4O_8$ 1521.
rinitrobenzoësaures Diäthyl-β-naph-ylamin 1522.
, 6-Trinitrobenzoësäuremethylester ›02.

ıinobenzoësäuren.

ıinobenzoësäuren 1182.
ıidocarbonsäureester 1557.
thranilsäure 296, 1195, 1546, 1926, :048.
thranil 1547, 1926.
.midobenzhydrazid $C_7H_9ON_3$ 1548, 549.
ıcetonylamidobenzhydrazid 1548.
thranilsäureester 1260, 2048.
thranilsäuremethylester 1517, 1548, 1766.
›nomethylanthranilsäure $C_8H_9NO_2$ .549, 1550.
thylanthranil 1547.
Sulfomethylanthranilsäure 1551.
nethylanthranilsäure $C_6H_4[N(CH_3)_2]COOH$ 1550, 1551.
methylanthranilsäuremethylester $C_6H_4[N(CH_3)_2]COOCH_3$ 1519, 1550.
lmethylat des Dimethylanthranil-säureesters $C_{11}H_{16}NO_2J$ 1550.
'rimethylaminobenzoësäure (Tri-nethylanthranilsäure, o-Benzbetaïn) 1550.
imethylanthranilsäuremethylester 1550.
äthylanthranilsäure 1551.
Benzylanthranilsäure 1546.
o-Nitrobenzylanthranilsäure 1546.
p-Nitrobenzylanthranilsäure 1546.
Methylbenzoylanthranilsäure 2001.
.etylanthranilsäure 1553.
ycolsäureanilid-o-carbonsäure 1552, 1895.
nidobenzoylcyanessigsäuremethyl-ester $C_{11}H_{10}N_2O_3$ 1193.
Phenylglycin-o-carbonsäure 1546, 1551, 1895.
o-Carboxyphenylaminoacetonitril 1520.
Acetylphenylglycin-o-carbonsäure 1551, 1552.
Halogensubstituierte Phenylglycin-o-carbonsäuren 1554.
Dichloracetylanthranilsäure $C_9H_7NCl_2O_3$ 1553.
Dichloracetylanthranilsäureäthylester $C_{11}H_{11}NCl_2O_3$ 1553.
Dichloracetylanthranilsäurelacton $C_9H_5NCl_2O_2$ 1553.
Dichloracetylanthranilsäureïmin $C_9H_7N_2Cl_2O_2$ 1553.
Diphenylguanidindi-o-carbonsäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$ 1195.
Diphenylguanidindi-o-carbonsäureamid $C_{15}H_{15}N_5O_2$ 1195.
Phenylimidoessigsäure-2-carbonsäure. Phenylhydrazid 1552.
Semicarbazid der Phenylimidoessig-säure-2-carbonsäure 1552.
Dibromanthranilsäure (Dibromisato-säure) 1195.
Dibrom-o-oxybenzylanthranilsäure $C_{14}H_{11}O_3NBr_2$ 1370.
N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzyl-anthranilsäure $C_{16}H_{13}O_4NBr_2$ 1370.
Dibrom-o-oxybenzylamidobenzoësäure-methylester $C_{15}H_{13}O_3NBr_2$ 1370.
3, 5-Dinitro-2-aminobenzoësäure $C_7H_5N_3O_6$ 2002.
Phenylglycinsulfocarbonsäure 1898.
Nitrosulfoanthranilsäure 2051.
Diphenylamindicarbonsäuren 1553.
m-Aminobenzonitril $C_6H_4(—CN—NH_2)$ 1554.
Formyl-m-aminobenzonitril $C_6H_4(—CN—NHCOH)$ 1554.
m-Acetaminobenzamid $C_6H_4(—CONH_2, NHOCCH_3)$ 1555.
Acetyl-m-aminobenzonitril $C_6H_4(—CN, —NHCOCH_3)$ 1554.
Propionyl-m-aminobenzonitril $C_6H_4(—CN, —NHCOC_2H_5)$ 1554.
n-Butyryl-m-aminobenzonitril $C_6H_4(—CN, —NHCOC_3H_7)$ 1554.
Isobutyryl-m-aminobenzonitril $C_6H_4[—NC, —NHCOCH(CH_3)_2]$ 1555.
Isovaleryl-m-aminobenzonitril 1555.
m-Cyananilidooxalsäureäthylester 1556.
m-Cyanphenyloxamid $(CONHC_6H_4CN)(CONH_2)$ 1556.
Oxal-m-cyananilid 1556.
Oxaldi-m-cyananilid $(CONHC_6H_4CN)(CONHC_6H_4CN)$ 1556.
m-Cyananilidobernsteinsäure $CH_2CONHC_6H_5CN(CH_2COOH)$ 1556.

m-Cyansuccinanil 1556.
m-Carbaminanilidobernsteinsäure 1556.
Benzolsulfon-m-aminobenzonitril $C_6H_4[-CN, -NHC_6H_5SO_2]$ 1555.
Benzoyl-m-aminobenzonitril $C_6H_4(-CN-NHCOC_6H_5)$ 1555.
m-Nitrobenzoyl-m-aminobenzonitril $C_6H_4(-CN, -NHCOC_6H_4.NO_2)$ 1555.
p-Nitrobenzoyl-m-aminobenzonitril 1555.
m-Cyanphenylurethan $C_6H_4(-CN, -NHCOOC_2H_5)$ 1555.
m-Cyanphenylharnstoff 1555.
m-Cyancarbanilid $CO(-NHC_6H_4CN, -NHC_6H_5)$ 1555.
Di-m-cyancarbanilid $CO(-NHC_6H_4CN-NHC_6H_4CN)$ 1555.
m-Cyanthiocarbanilid $CS(-NHC_6H_4CN-NHC_6H_5)$ 1555.
Trichloräthylidendi-m-cyanphenylamin $CCl_3CH(-NHC_6H_4CN)_2$ 1557.
Trichloroxyäthyliden-m-cyanphenylamin $CCl_3CH(-OH, -NHC_6H_4CN)$ 1556.
N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzyl-m-amidobenzoësäure $C_{16}H_{13}O_4NBr_2$ 1370.
Dibrom-o-oxybenzyl-m-amidobenzoësäure $C_{14}H_{11}O_3NBr_2$ 1370.
N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-m-amidobenzoësäuremethylesters $C_{17}H_{15}O_4NBr_2$ 1370.
2, 4, 6-Tribrom-3-aminobenzoësaures Dimethylmesidin $C_{18}H_{21}N_2Br_3O_2$ 1522.
Tribrom-m-aminobenzonitril 1557.
Tribromäthylidendi-m-cyanphenylamin $CBr_3CH(-NHC_6H_4CN-NHC_6H_4CN)$ 1557.
p-Methylamidobenzoësäure 1558.
p-Methylaminobenzonitril $C_8H_8N_2$ 1622.
p-Dimethylaminobenzonitril (p-Cyandimethylanilin) $C_9H_{10}N_2$ 1622.
Hexamethyltriaminokyaphenin $C_{27}H_{30}N_6$ 1622.
p-Trimethylaminobenzoësäure (p-Benzbetaïn) 1550.
N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzyl-p-amidobenzoësäure $C_{16}H_{13}O_4NBr_2$ 1370.
p-Methylnitrosoaminobenzonitril $C_8H_7ON_3$ 1622.
3-Nitro-4-monomethylamidobenzoësäure $C_8H_8O_4N_2$ 1623.
3-Nitro-4-acetylmonomethylaminobenzoësäure $C_{10}H_{10}O_5N_2$ 1623.
3-Nitro-4-monomethylaminobenzoësäureäthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2$ 1623.
3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure $C_9H_{10}O_4N_2$ 1623.
3-Nitro-4-dimethylaminobenzonitril $C_9H_9O_2N_3$ 1623.
p-Dimethylamino-m-nitrobenzamid $C_9H_{11}O_3N_3$ 1622.
3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäureäthylester 1623.
o-Tolylphenylamino-2′-nitro-4′-carbonsäure 1904.
m-Xylylphenylamin-2′-nitro-4-carbonsäure 1905.
o-Tolylphenylamin-2′-amino-4′-carbonsäure 1904.
o-Tolylazimido-4′-benzoësäure 1904.
p-Tolylphenylamin-2′-amido-4-carbonsäure 1905.
p-Tolylazimido-4′-benzoësäure 1905.
m-Xylylphenylamin-2′-amido-4′-carbonsäure $C_{15}H_{16}N_2O_2$ 1905.
m-Xylylazimido-4′-benzoësäure 1905.
3, 4-Diaminobenzoësäure 1558.
Alkylester der 3, 4-Diamidobenzoësäure 1558.
Anhydrid der o-Hydrazinobenzoësäure 1125.

Schwefel- (Selen-)haltige Derivate der Benzoësäure.

Aromatische Thiosäuren 1559.
Thiobenzamid 1948.
Thiobenzoësäuremethylamid C_8H_9SN 1401.
Thiobenzoësäureallylamid $C_{10}H_{11}SN$. Bromadditionsprod. $C_{10}H_{11}NSBr_2$ 1401.
Benzoylthiobenzanilid 1418.
p-Brombenzoylthiobenzanilid $C_6H_5CSN(C_6H_5)COC_6H_4Br$ 1419.
Thiobenzoësäure-p-phenetidid $C_{15}H_{15}SNO$ 1401.
Thiobenzoylphenyltolylbenzenylamidin 1419.
Phenylthiobenzoat 2071.
Chlorphenylthiobenzoat 2071.
Bromphenylthiobenzoat 2071.
Naphtylthiobenzoat 2071.
Chlornaphtylthiobenzoat 2071.
Bromnaphtylthiobenzoat 2071.
Benzoylthio-p-brombenzanilid $BrC_6H_4CSN(C_6H_5)COC_6H_5$ 1419.
Saccharin 877, 1544.
Äthylsaccharin 1545.
Selenbenzamid $C_6H_5CSeNH_2$ 1520.
Dibenzenylazoselenin 1520.

Säuren $C_8H_8O_2$.

Phenylessigsäure 809, 1517.
Benzylcyanid 1337.
Anilid der Phenylessigsäure $C_{14}H_{13}ON$ 1675.
Diäthylaminobenzylcyanid $C_{12}H_{16}N_2$ 1233.

lortrinitrophenylessigsäureäthylter $C_{16}H_7N_3O_8Cl_2$ 1340.
nilinotrinitrophenylessigsäureäthylter $C_{22}H_{16}N_4O_8$ 1340.
idophenylacetonitril $C_{14}H_{12}N_2$ 520.
hylphenylaminophenylacetonitril $_{15}H_{14}N_2$ 1521.
oluidinophenylacetonitril 1540.
aphthylaminophenylacetonitril 1520.
ophenylessigsäureanilid $C_{14}H_{13}SN$ 400.
no-p-chlordiphenyldiacetamid $_{16}H_{14}NO_2Cl$ 1194.
ndensationsprod. von ω-Cyandiiethylanilin mit p-Nitrobenzylcyanid 380.
chlordinitrophenylessigsäure $_8H_3N_2O_6Cl_3$ 1339.
chlordinitrophenylessigsäureäthylster $C_{10}H_7N_2O_6Cl_3$ 1339.
uylsäuren 1598.
oluylsaures Benzylamin 1522.
oluylsaures ψ-Cumidin 1522.
oluylsäureamid 1558.
oluylsäurehydrazid $C_8H_{10}ON_2$ 1944.
nm. Di-o-toluylsäurehydrazin $_{16}H_{16}O_2N_2$ 1945.
Iethyl-2-carboxyl-6-chlorbenzol 1257.
Iethyl-2-cyan-6-chlorbenzol 1257.
Iethyl-2-cyan-6-nitrobenzol 1257.
Iethyl-2-cyan-6-aminobenzol 1257.
Toluylsäureamid 1558.
Toluylsäurehydrazid $C_8H_{10}ON_2$ 1944.
mm. Di-m-toluylsäurehydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2$ 1945.
Toluylsäure $C_8H_8O_2$ 1722.
Toluylsäureamid C_8H_9NO 1558.
Toluylsäurehydrazid $C_8H_{10}ON_2$ 1945.
mm. Di-p-toluylsäurehydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2$ 1945.
yantolin 1612.
nzoyl-p-toluylanilin $C_6H_5.N(CO.C_6H_5)(CO.C_6H_4.CH_3)$ 811.
Methyl-2-chlor-6-cyanbenzol 1257.
Methyl-2-chlor-6-carboxylbenzol 1257.
ichlortoluylsäure $C_8H_6O_2Cl_2$ 1318.
Nitro-p-toluylsäure $C_8H_7O_4N$ 1344.
5-Dichlor-6-nitrotoluylsäure $C_8H_5O_4NCl_2$ 1317, 1318.
Toluylsäureselenamid $CH_3C_6H_4OSeNH_2$ 1520.
Dimethyldibenzenylazoselenin 1520.
äuren $C_9H_{10}O_2$.
ydrozimtsäure (Phenylpropionsäure) $C_9H_{10}O_2$ 1264, 1437.
Phenyl-α-brompropionsäure (α-Bromhydrozimtsäure) $C_9H_9BrO_2$ 1559.
Phenyl-α-brompropionylchlorid C_9H_8BrClO 1559.
3,5-Dinitro-2-carboxäthylaminohydrozimtsäure $C_{12}H_{13}N_3O_8$ 2002.
3,5-Dinitro-2-carboxäthylaminohydrozimtsäureäthylester $C_{14}H_{17}O_8N_3$ 2002.
β-Phenylsulfonhydrozimtsäure $C_{15}H_{14}SO_4$ 1348.
β, p-Tolylsulfonhydrozimtsäure $C_{16}H_{16}SO_4$ 1348.
Phenylalanin 1559, 1560.
Phenylalaninmethylester $C_{10}H_{13}NO_2$ 1238.
Salzsaurer Phenylalaninmethylester 1238.
Salzsaurer Phenylalaninäthylester $C_{11}H_{16}NO_2Cl$ 1238.
Salpetrigsaurer Phenylalaninäthylester $C_{11}H_{16}N_2O_4$ 1238.
Phenylalanylglycylglycin 1559.
Hippuryl-β-phenyl-α-alanin (Hippuryl-β-phenyl-α-amidopropionsäure) 1540.
Hippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid 1540.
Salzsaures Hippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid 1540.
Benzalhippuryl-β-phenyl-α-alaninhydrazid 1540.
Hippuryl-β-phenyl-α-alaninazid 1540.
Chloracetylphenylalanin 1560.
Glycylphenylalanin 1560.
Chloracetylglycylphenylalanin 1561.
Diglycylphenylalanin 1561.
α-Brompropionylphenylalanin 1560.
Alanylphenylalanin 1560.
α-Bromisocapronylglycylphenylalanin 1561.
Leucylglycylphenylalanin 1560.
α-Bromisocapronylphenylalanin 1560.
α-Leucylphenylalanin 1560.
Carboxäthyl-α-leucylphenylalanin 1560.
Phenylisocyanat-α-leucylphenylalanin 1560.
α-Bromisocapronyl-α-leucylphenylalanin 1560.
Leucyl-α-leucylphenylalanin 1560.
β-Leucylphenylalanin 1560.
Leucylphenylalaninäthylester 1560.
Phenylalanylphenylalanin $C_{18}H_{20}N_2O_3.2H_2O$ 1559.
Benzoylphenylalanin 809.
Phenylbrompropionyl-α-phenylalanin 1559.
Phenyl-α-brompropionylglycylglycin 1559.
β-Phenyl-α-diazopropionsäuremethylester $C_{10}H_{10}N_2O_2$ 1238.
β-Phenyl-α-diazopropionsäureäthylester $C_{11}H_{12}N_2O_2$ 1238.
α-Cyan-ω-nitrophenyläthan $C_9H_7O_2N_2K$ 1345.
Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.
Phenylbuttersäure $C_{10}H_{12}O_2$ 1437.
Cuminsäure 1766.

3-Nitrocuminsäure 1766.
2, 4, 6-Trimethylbenzoësaures Benzylamin $C_{17}H_{21}NO_2$ 1522.
o-Aminomesitylensäuremethylester 1517.
p-Aminomesitylensäuremethylester 1517.

Säuren $C_{11}H_{14}O_2$.

γ-Methylphenylbuttersäure $C_{11}H_{14}O_2$ 1561.
Tertiäre p-Butylbenzoësäure $C_{11}H_{14}O_2$ 1276.
p-Dimethylphenyldibrompropionsäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2$ 1624.
Anilido-p-isopropylphenylacetonitril $C_{17}H_{18}N_2$ 1520.

Säuren $C_{12}H_{16}O_2$.

6-Phenylhexansäure $C_{12}H_{16}O_2$ 1564.
5-Phenyl-3-methylpentansäure $C_{12}H_{16}O_2$ 1564.
Ditertiärbutyltoluylsäure 1, 3, 5 $C_{12}H_{16}O_2$ 1562.
Äthylester der Tertiärbutyltoluylsäure $C_{14}H_{20}O_2$ 1562.
β-Äthylphenylbuttersäure $C_{12}H_{16}O_2$ 1648.
γ-Methyltolylbuttersäure $C_{12}H_{16}O_2$ 1561.

Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Zimtsäure 126, 1524, 1777, 1793.
Additionsverbb. der Zimtsäure 1646.
Hetol (Zimtsaures Natrium) 2112.
Cinnamylhydroxamsaures Kupfer $C_9H_7NO_2Cu$ 1087.
Additionsverbb. des Zimtsäureäthylesters 1645.
Zimtsäureäthylesterhydrosulfosaures K $C_{11}H_{13}O_5SK + 1^1/_2 H_2O$ 804.
Isozimtsäure 1562.
Allozimtsäure 1562.
α-Bromallozimtsäure 1562.
β-Bromallozimtsäure 1562.
β-Aminozimtamid (Aminobenzoylacetamid) 1562, 1563.
o-Nitrosozimtsäure 1523.
m-Nitrosozimtsäure 1523.
p-Nitrosozimtsäure $C_9H_7NO_3$ 1523.
p-Nitrosozimtsäureester 1524.
p-Nitrozimtsäureester 1523.
Cinnamoylglycylglycin 1559.
Cinnamoylphenylalanin $C_{18}H_{17}NO_3$ 1559.
o-Hydrindonaphtencarbonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ 964.
β-Methylzimtsäure (β-Phenylcrotonsäure) $C_{10}H_{10}O_2$ 1563.
β-Methylzimtsäuremethylester 1563.
β-Methylzimtsäureäthylester 1563.
Anilid der β-Methylzimtsäure $C_{16}H_{15}ON$ 1563, 1663.
β-Methylaminozimtmethylamid 1563.
Phenylisocrotonsäure 905.
Phenylisocrotonsäureanhydrid $C_{20}H_{18}O_3$ 1563.
Phenylisocrotonsäureanilid $C_{16}H_{15}NO$ 1564.
Phenylisocrotonsäure-p-toluidid $C_{17}H_{17}NO$ 1564.
p-Dimethylzimtsäure $C_{11}H_{12}O_2$ 1624.
m-Dimethylzimtsäure 1624.
Hydrocinnamylidenessigsäure 1596.
Benzalsulfobuttersäure $C_{11}H_{12}SO_5$ 1597.
Hydrocinnamenylisocrotonsäure $C_{12}H_{14}O_2$ 996.
1, β-Phenäthyltrimethylen-2-carbonsäure $C_{12}H_{14}O_2$ 1564.
γ-Cumenylacrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ 1112.
Dekahydromethylisopropylphenanthrencarbonsäure (Abiëtinsäure) $C_{19}H_{28}O_2$ 1510, 1791.
Dekahydrodimethylisopropylphenanthrencarbonsäure (Pimarsäure) 1791.
Dekahydroretencarbonsäure 1791.

Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

Phenylpropiolsäuremethylester $C_9H_5O_2CH_3$ 1578.
Cinnamenylacrylsäure 1597.
Dibromid des Cinnamenylacrylsäuremethylesters 1598.
Tetrabromid der Cinnamenylacrylsäure 1598.
Tetrabromid des Cinnamenylacrylsäuremethylesters 1598.
p-Nitrophenylcinnamenylacrylsäure 1598.
p-Nitrophenylcinnamenylacrylsäuredibromid $C_{17}H_{13}Br_2O_2 . NO_2$ 1598.
Dibromid des p-Nitrophenylcinnamenylacrylsäurenitrils $C_{17}H_{12}Br_2N . NO_2$ 1598.
Cinnamylidenessigsäure $C_{11}H_{10}O_2$ 126, 1299, 1597.
Chlorcinnamylidenessigsäure 126.
Cinnamenylisocrotonsäure $C_{12}H_{12}O_2$ 996.
1-Styryltrimethylen-2-carbonsäure $C_{12}H_{12}O_2$. Dibromid $C_{12}H_{12}O_2Br_2$ 1564.
1-Styryltrimethylen-2-carbonsäureäthylester 1564.
1-Styryltrimethylen-2-carbonsäureamid 1564.
Octohydroxymethylphenanthrencarbonsäure (Rimusäure) 1791.
Octohydrooxydimethylphenanthrencarbonsäure (Podocarpinsäure) 1791.

Säuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

α-Naphtoësäure 1529, 2073.
α-Naphtonitril $C_{10}H_7 . CN$ 1525.

nethyl-α-naphtamid $C_{10}H_7.CO$
N$(CH_3)_2$ 1525.
nethyl-p-phenetyl-α-naphtamidin
$C_{10}H_7C(NC_6H_4OC_2H_5)N(CH_3)_2$ 1519.

Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ bis $C_nH_{2n-24}O_2$.

phenylcarbonsäureäther 1569.
enylanthranilsäuremethylester
$C_{14}H_{13}O_2N$ 1495.
phenylessigsäurenitril 1083.
p-nitrobenzylessigester $C_{18}H_{18}N_2O_6$
1606.
phenylpropionanilid $C_{21}H_{19}NO$ 2072.
Diphenylbuttersäure $C_{16}H_{16}O_2$ 1561.
Cyanfluoren $C_{14}H_9N$ 1670.
uorenmethylsäure $C_{14}H_{10}O_2$ 1670.
thylester der Fluorenmethylsäure
$C_{15}H_{12}O_2$ 1670.
enylcinnamenylacrylsäuredibromid
1565, 1598.
Nitrophenylcinnamenylacrylsäure
1564.
mimellithsäure $C_{15}H_{10}O_2$ 1696.
Chrysensäure (2-Phenylnaphtalin-
1-carbonsäure) $C_{17}H_{12}O_2$ 2008.
iphenylmethan-o-carbonsäureester
1269.
iphenylmethan-p-carbonsäure
$C_{20}H_{16}O_2$ 1492.
Methyltriphenylessigsäure (Diphenyl-
p-tolylessigsäure) 1492.
i-p-tolylacetonitril $C_{23}H_{21}N$ 1505.
Phenylzimtsäurenitril 805.

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

ycyklohexancarbonsäuren 1565.
exahydrosalicylsäureester 1239.
ns-δ-Hydroxyhexahydrobenzoësäure
1565.
-δ-Hydroxhexahydrotoluylsäure
$C_8H_{14}O_3$ 1722.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ und $C_nH_{2n-6}O_3$.

Ketohexahydrobenzoësäureester 1565.
Ketohexahydrobenzoësäure $C_7H_{10}O_3$
1565.
Ketoximhexahydrobenzoësäure
$C_7H_{11}NO_3$ 1565.
Ketohydrobenzoësäuresemicarbazon
$C_8H_{13}N_3O_3$ 1565.
Ketohexahydrobenzoësäuremethyl-
ester $C_8H_{12}O_3$ 1565.
Ketohexahydrobenzoësäureäthylester
$C_9H_{14}O_3$ 1565.
1, 3-Dimethylcyklohexanon-5-carbon-
säure-1 $C_9H_{14}O_3$ 804, 805.
1, 3-Dimethyl-1-cyancyklohexanon-(5)
$C_9H_{13}ON$ 804.
Trimethylcyklohexenoncarbonsäure-
ester 1516.
Dihydrocarvonylessigsäure $C_{12}H_{18}O_3$
1648.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Säuren $C_7H_6O_3$.

Oxybenzoësäure 138, 1566.
Salicylsäure 1437, 1558, 1566, 1567,
1568.
Isosalicylsäure 1567, 1568.
Salicylsäureseife 1074.
Na-Phenol-o-carbonsäure
$C_6H_4(ONa)COOH$ 1567.
Ferrosalicylat 1567.
Basisch salicylsaures Eisenoxydul 1567.
Basisch salicylsaures Eisenoxyd 1567.
Wismutverb. der m-Oxybenzoësäure
1566.
Salicylsäuremethylester 1567, 1756.
Salol 96, 1568.
Monosalicylresorcin 96.
Monosalicylhydrochinon 96.
Disalicylsäure-α-oxypropionyläthylen-
diphenyldiamin 1403.
Salicylanilid 96.
Salicylsäurehydrazid 1125.
l-Arabinosesalicylsäurehydrazon 1125.
d-Glucosesalicylsäurehydrazon 1125.
Acetylsalicylsäureanilid $CH_3CO.O$
$.C_6H_4.CO.NHC_6H_5$ 935.
Acetylsalicylsäure-p-phenetidid
$C_{17}H_{17}NO_4$ 935.
Benzoylsalol 1568.
Benzoylsalicylanilid 1568.
Benzoylsalicyl-o-toluidid 1568.
5-Chlor-2-oxybenzoësäure $C_7H_5O_3Cl$
1629.
5-Chlor-2-oxybenzamid $C_7H_6O_2NCl$
1629.
5-Chlor-2-oxybenzonitril C_7H_4ONCl
1629.
Acetat des 5-Chlor-2-oxybenzonitrils
$C_9H_6O_2NCl$ 1629.
3, 5-Dichlor-2-oxybenzoësäure
$C_7H_4O_3Cl_2$ 1630.
3, 5-Dichlor-2-oxybenzonitril
$C_7H_3ONCl_2$ 1630.
Acetat des 3, 5-Dichlor-2-oxybenzo-
nitrils $C_9H_5O_2NCl_2$ 1630.
3-Bromsalol 1568.
5-Monobromsalicylsäure 1437.
5-Bromsalol 1568.
3, 5-Dibromsalicylsäure 1567.
Dibromisosalicylsäure 1567.
5-Nitrosalicyl-o-toluidid 1568.
3-Brom-5-nitrosalicylanilid 1568.

3-Brom-5-nitrosalicyl-p-toluidid 1568.
3-Brom-5-nitrosalol 1568.
Dinitrosalicylsäureester 1438.
Oxyäthylnitrobenzonitril $C_9H_8N_2O_3$. Methylverbindung 1338.
1,3,2-Oxypropylnitrobenzonitril 1338.
Diäthylsalicylat-α-oxypropionyläthylendiphenyldiamin $[C_2H_5.O.CO.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5).CH_2]_2$ 1403.
o-Phenoxybenzoësäure $C_{13}H_{10}O_3$ 1569.
o-Phenoxybenzoësäurephenylester 1434.
Phenylthiosalicylsäure $C_{10}H_{10}SO_2$ 1569.
Diphenylsulfon-o-carbonsäure 1569.
p-Tolylthiosalicylsäure $C_{14}H_{12}SO_2$ 1569.
β-Naphtylthiosalicylsäure $C_{17}H_{12}SO_2$ 1569.
Dinitroxybenzonitrilkalium 1438.
Purpursäuren 1438, 1439.
3-Cyan-2-hydroxylamino-4-nitrophenol (Metapurpursäure) $C_7H_5O_4N_3$ 1438.
Ammoniummetapurpurat $C_7H_8O_4N_4$ 1438.
3-Cyan-2-hydroxylamino-4-nitrophenolkalium (Kaliummetapurpurat) $C_7H_4O_4N_3K + 2H_2O$ 1438.
Baryummetapurpurat $C_7H_4O_4N_3.BaOH + H_2O$ 1438.
p-Oxybenzoësäure. Wismutverb. $(C_7H_5O_3)_3Bi$ 1566.
m-Chlor-p-oxybenzoësäure $C_7H_5O_3Cl$ 1630.
m-Chlor-p-oxybenzamid $C_7H_6O_2NCl$ 1630.
m-Chlor-p-oxybenzonitril C_7H_4ONCl 1630.
m-Chlor-p-oxybenzonitrilacetat $C_9H_6O_2NCl$ 1630.
Dinitro-p-oxybenzoësäureester 1439.
Anissäure $C_8H_8O_3$ 1434, 1831, 2070.
Anisoylperoxyd 1369.
Anisamid 1612.
Methylendianisamid $(H_3CO.C_6H_4.CO.NH)_2CH_2$ 1518.
Anisamidomethansulfosaures Na $H_3CO.C_6H_4.CO.NHCH_2.SO_3Na$ 1518.
Anisamidinsulfat $[CH_3O.C_6H_4.C(NH_2)(NH)]_2H_2SO_4$ 1612.
Tri-p-methoxyphenylkyanidin $C_3N_3(C_6H_4OCH_3)_3$ 1612.
Benzylanisamid 1615.
Monobromanissäure $CH_3(COOH)Br(OCH_3)$ 1448.
Dibromanissäure 1448.
p-Äthoxybenzoësäure 2070.
Säuren $C_8H_8O_3$.
Anilido-o-oxyphenylacetonitril $C_{14}H_{14}N_2O$ 1520.
m-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ 1609.
Tribrom-m-oxyphenylessigsäure $C_8H_5Br_3O_3$ 1609.
Homoanissäure 1481.
Diäthylamino-p-methoxybenzylcyanid $C_{13}H_{18}ON_2$ 1233.
Anilido-p-methoxyphenylacetonitril 1520.
r-Mandelsäure 1570.
d-Mandelsäure 1570.
Mandelsäuremethylester. $AlCl_3$-Verb. $C_9H_{10}O_3.4AlCl_3$ 806, 1582.
l-Mandelsäurementhylester 1572.
d-Mandelsäure-l-menthylester 1572.
d,l-Mandelsäure-l-menthylester 1570.
d,l-Mandelsäure-l-Bornylester 1570.
Anilid der Phenylglycolsäure $C_{14}H_{13}ON$ 1675.
Maltosid der i-Mandelsäure 1829.
o-Nitromandelsäurenitril $C_8H_6O_3N$ 1896.
o-Nitromandelsäureäthylester $C_{10}H_{11}NO_5$ 1896.
HCl-o-Nitrophenyloxyacetimidoäthyläther 1896.
o-Methoxy-p-toluylsäure $C_6H_3(COOH)(OCH_3)(CH_3)$ 1444.
o-Äthoxy-p-toluylsäure 1444.
1-Methyl-2-oxy-6-cyanbenzol 1257.
1-Methyl-2-cyan-6-oxybenzol 1257.
Dinitroxytolunitril $C_8H_5O_5N_3$ 1439.
Ammonium-o-kresolpurpurat $C_8H_6O_4N_3.NH_4$ 1439.
4-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxy-1-methylbenzol (o-Kresolpurpursäure) $C_8H_7O_4N_3$ 1439.
4-Cyanhydroxylamino-5-nitro-2-oxy-1-methylbenzolkalium (Kalium-o-kresolpurpurat) $C_8H_6O_4N_3K$ 1439.
p-Methoxy-o-toluylsäure $C_6H_3(COOH)(CH_3)(OCH_3)$ 1444.
p-Äthoxy-o-toluylsäure 1444.
Dimethyl-4,4'-phenoxy-o-benzoësäure 1570.
o-Kresyloxy-o-kresyl-o-methylsäure (Dimethyl-2,2'-phenoxyphenmethylsäure-6) 1570.
Dimethylphtalid $C_{10}H_{10}O_2$ 1570.
Mononitrodimethylphtalid $C_{10}H_9NO_4$ 1570.
Diäthylphtalid $C_{12}H_{14}O_2$ 1570.
Säuren $C_9H_{10}O_3$.
Phenylmethylglycolsäure 1571, 1572.
α-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3$ 1238.
β-Phenyl-β-oxypropionsäureester $C_{11}H_{14}O_3$ 934.
Oxyphenylpropionsäuren 2041.
3,5-Dinitro-2-oxyhydrozimtsäure $C_9H_8O_7N_2$ 2002.
Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$ 1202, 1570, 1571, 1810.
Chloracetyl-l-tyrosin $C_{11}H_{12}O_4NCl$. Ester $C_{13}H_{16}O_4NCl$ 1183.

lycyl-l-tyrosin $C_{11}H_{14}N_2O_4$ 1183, 2083.
·Bromisocapronyl-l-tyrosin $C_{15}H_{20}O_4NBr$ 1183.
eucyl-l-tyrosin $C_{15}H_{22}O_4N_2$ 1183.
eucintyrosinanhydrid $C_{15}H_{22}O_4N_2$ 1183.
äuren $C_{10}H_{12}O_3$ u. $C_{12}H_{16}O_3$.
henylbutyrolacton $C_{10}H_{10}O_2$ 905, 906, 1678.
·Oxyisopropylbenzoësäure 1758.
henyläthylglycolsäure 1571, 1572.
- und β-Äthylphenylbutyrolacton $C_{12}H_{14}O_2$ 1648.

Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

ßenzoylameisensäure 1674.
ßenzoylameisensäure-l-methylester 1572.
ßenzoylameisensäurementhylester 1571.
'htalaldehydsäuremethylester 1571.
'htalaldehydsäureäthylester 1571.
'htalaldehydsäure-ψ-äthylester 1571.
ßenzoylessigester 1192, 1578.
ßenzoylessigsäureanilid 1119.
Dimethylacetal des Benzoylessigsäuremethylesters $C_{12}H_{16}O_3$ 926, 929.
Diäthylacetalbenzoylessigsäure 929, 1578.
Diäthylacetal des Benzoylessigsäureäthylesters $C_{15}H_{22}O_3$ 927, 929, 1578.
p-Nitrobenzoylessigsäure $C_9H_7O_3.NO_2$ 1579, 1580.
p-Nitrobenzoylessigsäureäthylester $C_6H_4(NO_2)COCH_2COOC_2H_5$ 1579, 1580, 1595.
Benzoacetodinitril $C_9H_8N_2$ 1521.
2-Carbäthoxy-5-bromanil des p-Nitrobenzoylcyanids $C_{17}H_{12}O_4N_2Br$ 1619.
Dicyanbenzoylessigester 1192.
Dicyandibenzoylessigester (Dibenzoyldiiminoadipinsäureester) $C_{24}H_{24}N_2O_6$ 1192.
Cyaniminomethylbenzoylessigester $C_{13}H_{12}O_3N_2$ 1192.
Dicyanmalonbenzoylessigesterlactam $C_{13}H_{12}N_2O_6$ 1191.
Phenylbrenztraubensäure 1573, 1575, 1576.
α-Oxo-β-benzyliden-γ-phenylbutyrolacton 1573.
β-Phenyl-β-methoxyacrylsäure $C_{10}H_{10}O_3$ 927.
β-Phenyl-β-methoxyacrylsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3$ 927, 929.
β-Phenyl-β-äthoxyacrylsäure $C_{11}H_{12}O_3$ 927.
β-Phenyl-β-äthoxyacrylsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_3$ 927, 929.
β-Phenyl-β-acetoxy-α-cyanacrylsäuremethylester $C_{13}H_{11}O_4N$ 1193.
β-Phenyl-β-propyloxy-α-cyanacrylsäuremethylester $C_{14}H_{13}O_2N$ 1193.
β-Phenyl-β-butyryloxy-α-cyanacrylsäureäthylester $C_{16}H_{17}O_4N$ 1193.
β-Phenyl-β, p-toluolsulfooxycyanacrylsäureäthylester $C_{19}H_{17}O_5NS$.
Methylester $C_{18}H_{15}O_5NS$ 1193.
o-Oxyphenylacrylsäure 1572.
Oxyzimtsäuren 2041.
o-Cumarsäure 1572.
Biscumarsäure $(C_9H_8O_3)_2$ 1572.
Bisäthylcumarsäure 1572.
Bispropylcumarsäure 1572.
Bisisopropylcumarsäure 1572.
Bisallylcumarsäure 1572.
Cumarinsäure 1572.
Methylbenzoylessigsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_3$ 947.
p-Toluacetodinitril 1521.
Benzoylpropionsäure 1581.
Benzoylpropionsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3$ 1648.
p-Tolupropiodinitril 1521.
2, 4-Dinitrophenylacetessigester 1580.
Diamidophenylacetacetyldiamidophenylacetessigester $C_{22}H_{26}N_4O_5$. Acetylverbindung, Benzoylverbindungen, Diazoverbindung 1580.
Phenyl-α-oxyisocrotonsäure 1581.
Δ'-Phenylcrotonlacton 1581.
o-Äthoxy-γ-phenylisocrotonsäure $C_{12}H_{14}O_3$ 1430.
Acetylphenylpropionsäure $C_{11}H_{12}O_3$ 1643.
β-Acetyl-α-phenylpropionsäure 1673.
Benzylacetessigester 1281.
β-Anilinbenzylacetessigsäureäthylester $C_{19}H_{21}O_2N$ 1672.
β, o-Toluidinbenzylacetessigsäureäthylester $C_{20}H_{20}O_2N$ 1672.
α-Äthylphenacylessigsäure $C_{12}H_{14}O_3$ 1648.
β-Äthylphenacylessigsäure $C_{12}H_{14}O_3$ 1648.
Dibrom-β-äthylphenacylessigsäure $C_{12}H_{12}O_3Br_2$ 1648.

Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$ und $C_nH_{2n-14}O_3$.

Benzalacetessigester 805, 1673.
δ-Benzallävulinsäure 1582.
Methoxy-2-naphtoësäure-1 $C_{12}H_{10}O_3$ 2070.
β-Methoxy-α-naphtoësäuremethylester 902.
Äthoxy-2-naphtoësäure-1 2070.
Propoxy-2-naphtoësäure-1 2070.
2, 3-Oxynaphtoësäure 2047.
β-Methoxy-β-naphtoësäuremethylester 902.

Cinnamylidenbrenztraubensäure $C_{12}H_{10}O_3$ 1581, 1582.
Methylindonessigsäure $C_{12}H_{10}O_3$ 1596.
6-Phenyl-2, 3-dibromhexadiën-(2, 4)-on-(6)-säure-(1) $C_{12}H_8O_3Br_2$ 1099.

Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

α, α-Diphenyl-γ-tert.-butyl-γ-hydroxybuttersäure $C_{20}H_{24}O_3$ 1682.
β, γ-Diphenyl-α-tert.-butyl-γ-hydroxybuttersäure 1682.
Benzilsäure 1582.
i-Benzilsäure 1572.
Benzilsäuremethylester $(C_6H_5)_2C(OH)COO.CH_3$ 1582.
Benzilsäureäthylester 1582.
Benzilsäure-n-propylester 1582.
Benzilsäureisoamylester 1582.
β-Dichlor-α-desoxybenzoin-o-carbonsäureamid 1998.

Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

Benzoyl-o-benzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ 1583, 1585, 1591.
o-Benzoylbenzoësäuremethylester 903, 1269, 1583.
Isomerer Benzoylbenzoësäuremethylester 1583.
Tetrachlorbenzoylbenzoësäure 903.
Tetrachlorbenzoylbenzoësäuremethylester 1584.
Isomerer Tetrachlorbenzoylbenzoësäuremethylester 1584.
p-Toluylbenzoësäure 903.
p-Toluyl-o-benzoësäuremethylester 1584.
Isomerer p-Toluyl-o-benzoësäuremethylester 1584.
α-Phenyl-o-oxyzimtsäurenitril $C_{15}H_{11}ON$ 1584.
Desylessigsäure $C_{16}H_{14}O_3$ 1665.
β-Benzoyl-α-phenylpropionsäure $C_{16}H_{14}O_3$. Semicarbazon, Oxim, Nitrophenylhydrazon 1661, 1662.
d, β-Benzoyl-α-phenylpropionsäure $C_{16}H_{14}O_3$ 1662.
l, β-Benzoyl-α-phenylpropionsäure 1662.
Anhydroverb. der β-Benzoyl-α-phenylpropionsäure $C_{16}H_{12}O_2$ 1661.
β-Benzoyl-α-phenylpropionitril $C_{16}H_{13}ON$ 1661.
Säure $C_{16}H_{13}O(COOH)$ 1603.
α-Oxolacton aus p-Isopropylphenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd $C_{19}H_{18}O_3$ 1529.
α, α-Diphenyl-β-trimethacetylpropionsäure $C_{20}H_{22}O_3$ 1682.
β-Phenyl-α-tert.-butyl-β-benzoylpropionsäure $C_{20}H_{22}O_3$ 1682.

Säuren $C_nH_{2n-20}O_3$ bis $C_nH_{2n-28}O_3$.

Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ 1670.
Fluorenonmethylsäure (Fluorenoncarbonsäure) $C_{14}H_8O_3$ 1586, 1683.
Naphtoylbenzoësäure $C_{18}H_{12}O_3$ 1585.
Naphtoylbenzoësäuremethylester $C_{17}H_{11}OCOOCH_3$ 1585.
Triphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{16}O_3$ 1302, 1492, 1493.
2-Oxy-3, 5-dimethyltriphenylessigsäurelacton 1582.
2-Oxy-4, 5-dimethyltriphenylessigsäurelacton $C_{22}H_{18}O_2$ 1582.
Brom-2-oxy-4, 5-dimethyltriphenylessigsäurelacton $C_{22}H_{17}BrO_2$ 1582.
4-Oxy-2, 5-dimethyltriphenylessigsäure $C_{22}H_{20}O_3$ 1582.
Brom-4-oxy-2, 5-dimethyltriphenylessigsäure 1582.
p-Thymolyldiphenylessigsäure (4-Oxy-2-methyl-5-isopropyltriphenylessigsäure) $C_{24}H_{24}O_3$ 1582.
Methylothymolyldimethylessigsäuremethylester (4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyltriphenylessigsäuremethylester) 1583.
p-Carvacrolyldiphenylessigsäure (4-Oxy-5-methyl-2-isopropyltriphenylessigsäure) $C_{24}H_{24}O_3$ 1583.
Methylocarvacrolyldiphenylessigsäuremethylester (4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyltriphenylessigsäuremethylester) 1583.
Chrysoketoncarbonsäure $C_{18}H_{10}O_3$ 1605.
o-Fluorenoylbenzoësäure $C_{21}H_{14}O_3$ 1585.
Methylester der o-Fluorenoylbenzoësäure $C_{20}H_{13}O.COOCH_3$ 1585.
1-Oxy-2-naphtyldiphenylessigsäurelacton $C_{24}H_{16}O_2$ 1583.
Brom-1-Oxy-2-naphtyldiphenylessigsäurelacton $C_{24}H_{15}BrO_2$ 1583.
Nitro-1-oxy-2-naphtyldiphenylessigsäurelacton $C_{24}H_{15}NO_4$ 1583.
2-Oxy-1-naphtyldiphenylessigsäurelacton $C_{24}H_{16}O_2$ 1583.
Brom-2-oxy-1-naphtyldiphenylessigsäurelacton $C_{24}H_{15}BrO_2$ 1583.

Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Hydrierte Säuren.

Hexahydrophtalsäure $C_6H_{10}(COOH)_2$ 1264.
Dihydroresorcylpropionsäure $C_9H_{12}O_4$ 971.

ıre A $C_8H_{12}(COOH)_2$ 1586.
ıre B $C_8H_{12}(COOH)_2$ 1586.
thyl-1-cyklohexenyliden-3-cyanessig-
ester $C_{12}H_{15}O_2N$ 1643.
nethyl-1, 5-cyklohexenyliden-3-cyan-
ssigester $C_{13}H_{17}O_2N$ 1643.
ıydrocarvonylcyanessigester
$C_{15}H_{21}O_3N$ 1643.
im des Dihydrocarvonylcyanessig-
esters $C_{15}H_{22}O_3N_2$ 1643.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

smutverb. der Oxysalicylsäure 1566.
Methoxysalicylsäure 1568.
Methoxysalicylsäuremethylester
$C_9H_{10}O_4$ 1586.
Resorcylsäure 1587.
smutverb. der Resorcylsäure 1566.
›tocatechusäure $C_6H_3(COOH)(OH)_2$
1445, 1587.
drowismutprotocatechusäure
$C_7H_5BiO_5$ 1587.
›tocatechusäureanilid
$C_6H_3(-OH, -OH, -CONHC_6H_5)$
1587.
ratrumsäure 1463, 2009.
ratrumsäureester 1463
Bromveratrumsäure 1861.
Nitroveratrumsäure 1861.
Nitroveratrumsäure 1861.
nillinsäureäthylester 1463.
hylvanillinsäure 1891.
methoxybenziloxaminsäure
$C_6H_3(OCH_3)_2 . CH_2 . CO . NHOH$
1481.
Methoxymandelsäuren 1588.
›-Methoxymandelsäure $C_9H_{10}O_4$ 1589.
p-Methoxymandelsäure 1589.
ıchoninsalz der d, p-Methoxymandel-
säure 1589.
ıchoninsalz. l, p-Methoxymandel-
säure 1589.
Methoxymandelsäureäthylester
$C_{11}H_{14}O_4$ 1589.
Methoxymandelsäureamid $C_9H_{11}NO_4$
1589.
ıisaldehydcyanhydrin 1589.
Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ 1587, 1588.
nido-p-orsellinsäure
$C_6H(CH_3)(OH)_2(COOH)NH_2$ 1588.
nidoorsellinsäureäthylester 1588.
lzsaurer Amidoorsellinsäureester
$C_{10}H_{13}NO_4 . HCl$ 1588.
ibenzoylderivat des Amidoorsellin-
säureesters $C_{31}H_{25}NO_4$ 1588.
ethylenhydrokaffeesäure $C_{10}H_{10}O_4$
978.
Methoxyphenylserin $CH_3O . C_6H_4$
$. CH(OH) . CH(NH_2) . CO_2H$ 1528.

Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Phtalsäure 188, 1286, 1470, 1590.
Phtalsäureanhydrid 1517, 1584, 1591,
1859.
Phtalsäureester 944.
o-Phtalsäuremethylester 1269.
Phtalimid 1591, 1592.
Phtalsäuremethylimid 2009.
Äthylphtalimid 1591.
d-Amylphtalimid 861.
d-Amylphtalaminsäure 861.
Isoamylphtalimid 861.
Pentamethylendiphtalimid $C_{17}H_{18}N_2O_4$
1175.
Pentamethylendiphtalaminsäure
$C_{21}H_{22}N_2O_6$ 1175.
Phenylphtalimid 1592.
Biphenylenphtalsäurediamid-4, 4'
$C_{20}H_{14}N_2O_2$ 1591.
4-Amido-3-nitrobiphenyl-4'-phtalamin-
säure 1591.
Phtalimidomethyläthylketon $C_{12}H_{11}O_3N$
1189.
β-Äthoxyphtalylglycin $C_{12}H_{11}NO_5$ 1999.
Phtalyl-α-aminopropionsäure (Phtalyl-
alanin) $C_{11}H_9O_4N$ 1590, 1591.
Phtalyl-α-aminopropionsäureäthylester
$C_{13}H_{13}O_4N$ 1590.
Phtalyl-α-aminopropionsäurephenyl-
ester $C_{17}H_{13}O_4N$ 1590.
α-Phtaliminoisovaleriansäureäthylester
$C_{15}H_{17}O_4N$ 1998, 1999.
α-Phtaliminoisocapronsäure $C_{14}H_{15}O_4N$
1998, 1999.
Phtalylphenylglycin $C_{16}H_{11}O_4N$ 1998.
Aminophenylessigphtaloylsäure
$C_{16}H_{13}O_5N$ 1998.
3, 5-Dichlor-4-brom-o-phtalsäure
$C_8H_3O_4Cl_2Br$ 1316.
3, 5-Dichlor-4-brom-o-phtalsäureanhy-
drid $C_8HO_3Cl_2Br$. Anil $C_{14}H_6O_2NCl_2Br$
1317.
4, 5-Dibromphtalsäure $C_8H_4Br_2O_4$ 1471.
3, 5-Dichlor-4, 6-dibrom-o-phtalsäure
$C_8H_2O_4Cl_2Br_2$ 1319.
Anhydrid der 3, 5-Dichlor-4, 6-dibrom-
o-phtalsäure $C_8H_2Cl_2Br_2$ 1319.
3-Nitrophtalsäure 1460.
3-Nitrophtalanilid 1593.
3-Nitrophtalanil 1593.
o-Mononitrobiphenylenphtalsäure-
diamid $C_{20}H_{13}N_3O_4$ 1591.
3, 5-Dichlor-4-nitro-o-phtalsäure
$C_8H_3O_6NCl_2$ 1318.
3-Aminophtalimid 161, 1259, 1260.
3-Aminophtalanil $C_{14}H_{10}N_2O_2$ 1260,
1593.
Acetylverb. des 3-Aminophtalanils
$C_{16}H_{12}N_2O_3$ 1593.
4-Amido-3-nitrobiphenyl-4'-phtalamin-
säure $C_{20}H_{15}N_3O_5$ 1591.

Isophtalsäure 138, 1517.
Isophtalonitril $C_6H_4(CN)_2$ 1554.
Terephtalsäure 138, 1517, 1757.
Terephtalsäuredimethylester 1310.
p-Cyanbenzoësäure 1558.
p-Cyanbenzoësäuremethylester $C_9H_7NO_2$ 1558.
Terephtalaminsäure $C_8H_7NO_3$ 1558.
Terephtalalaminsäuremethylester $C_9H_9NO_3$ 1558.
Monothiamid der Terephtalsäure $C_6H_4(COOH)CSNH_2$ 1558.
Amidoxim der p-Cyanbenzoësäure (Terephtalhydroxamsäureamid) 1558.
Piperonylacrylsäure $C_{10}H_8O_4$ 978.
p-Methoxyphenylbrenztraubensäure $C_9H_7O_4.CH_3$ 1530, 1531.
2-Methyl-4-methoxyphenylglyoxylsäure $C_6H_3(CO.COOH)(CH_3)(OCH_3)$ 1444.
2-Methyl-4-äthoxyphenylglyoxylsäure 1444.
2-Methoxy-4-methylphenylglyoxylsäure 1444.
2-Äthoxy-4-methylphenylglyoxylsäure 1444.
Phenylmalonsäurenitril $C_9H_6N_2$ 1593.
Phenylcyanessigsäure $C_9H_7NO_2$ 1593.
Phenylcyanacetamid $C_9H_8N_2O$ 1593.
Phenylcyanessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}NO_2$ 1593.
Trichlordinitrophenylmalonsäureäthylester $C_{13}H_{11}N_2O_6Cl_3$ 1339.
Dichlortrinitrophenylmalonester 1340.
Joddinitrophenylmalonsäurediäthylester $C_{13}H_{13}N_2O_8J$ 1339.
Äthylumbelliferon $C_{11}H_{10}O_3$ 1002.
Acetylbenzoylessigsäureanilid $C_{16}H_{15}NO_3$ 1118, 1119.
Benzylmalonanilidsäure (Hydrozimtcarbonsäuremonoanilid) $C_{16}H_{15}NO_3$ 1118, 1119.
Benzylbrommalonsäure $C_6H_5.CH_2.CBr(—COOH)COOH$ 1559.
m-Nitrobenzylmalonsäure $C_{10}H_9NO_6$ 1617.
m-Nitrobenzylcyanacetamid (β-Nitrophenyl-α-cyanpropionamid) $C_{10}H_9O_3N_3$ 1616, 1617.
p-Nitrobenzylcyanacetamid $C_{10}H_9O_3N_3$ 1616, 1617.
Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ 805, 1661, 1673.
Anhydrid der Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_8O_3$ 1661.
Phenylsuccinanilsäure $C_{16}H_{15}O_3N$ 1661.
Phenylsuccinanil 1662.
Phenylsuccino-p-tolil $C_{16}H_{15}ON$ 1662.
β-Phenylglutarsäure 1463.
5-Chlor-2-benzoyl-4-valerolacton $C_{12}H_{11}O_3Cl$ 1579.
5-Brom-2-benzoyl-4-valerolacton 1579.
Santoninstoffe 1589.
Acetyldesmotroposantonin 1590.
d-Acetyldesmotroposantonin (Acetyl-desmotroposantonin) 1590.
l-Acetyldesmotroposantonin $C_{15}H_{17}O_2.O.C_2H_3O$ 1590.
r-Acetyldesmotroposantonin 1590.
Santonsäure 1589.
Santonsäureäthylester $C_{15}H_{19}O_4.CH$ 1589.
Santolsäuremethylester 1589.
Diacetylsantolsäuremethylester 1589.
Amidoderivat des Santonins 1589.
Amidoderivat des Desmotroposanton... 1589.
Aminodesmotroposantonige Säure 1...

Säuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

Phtalidcarbonsäure $C_9H_6O_4$ 1471.
Benzoylbrenztraubensäureester 15..
o-Cyanzimtsäure $C_{10}H_7O_2N$ 1675.
Benzalmalonesterhydrosulfosaures K $C_{14}H_{17}O_7SK + 1^1/_2 H_2O$ 804.
Benzalsulfoäthylmalonsaures Kali.. 1596.
o-Nitrophenylcyanacryl- bzw. o-Nitro-benzalmalonsäure 1617.
o-Nitrophenylcyanacrylamid (o-Nitrobenzalcyanacetamid) $C_{10}H_7N_3O_3$ 1616, 1617.
β-Nitrophenylcyanvinylessigsäure $C_{11}H_8O_2N.NO_2$ 1616.
Phenylparaconsäure 989.
Phenylisoparaconsäure $C_{11}H_{10}O_4$ 989.
Phenylbromisoparaconsäure $C_{11}H_9Br...$ 988.
Phenylaticonsäure 988.
Methylphenylitaconsäureanhydrid 1...
Methylphenylitaconsäuren 1596.
o-Nitrobenzoylacetoessigsäureäthylester $C_6H_4(NO_2)COCH(C_2H_3O)COO.C_2H_5$ 1579.
s-Dinitrobenzoylacetessigester 1591, 1595.
Lacton der 6-Phenyl-2, 3-dibromhex-(2)-ol-(4)-on-(6)-säure-(1) $C_{12}H_9O_4Br$ 1099.
Lacton der 6-Phenyl-2, 3-dichlorhex-(2)-ol-(4)-on-(6)-säure-(1) 1099.
Hydrocinnamylidenmalonsäure 1596.
1, 4-Hydrocinnamylidenmalonsäure $C_{12}H_{12}O_4$ 1596.
1, 4-Hydrocinnamylidenmalonsäuremethylester $C_{14}H_{16}O_4$ 1596.
3, 4-Hydrocinnamylidenmalonsäure $C_{12}H_{12}O_4$ 1596.
Cumylidenmalonesterhydrosulfosaures K $C_{17}H_{23}O_7SK + {}^1/_2 H_2O$ 804.
Phenacylacetessigester 2016.

Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$ und $C_nH_{2n-16}O_4$.

Methylhydrindonacetolacton $C_{12}H_{10}O_3$ 1596.
Cinnamylidenmalonsäure $C_{12}H_{10}O_4$ 126, 1299, 1596, 1597.
Cinnamylidenmalonsäuredimethylester $C_{12}H_8O_4(CH_3)_2$ 1597.
Dibromid des Cinnamylidenmalonsäuredimethylesters 1565, 1598.
Cinnamylidenmalonestertribromid 1598.
α-Phenyl-δ, δ-dimethylbutadiëndicarbonsäure $C_{14}H_{14}O_4$ 1600.
Trimethyl-δ-phenylbutadiëndicarbonsäure $C_{15}H_{16}O_4$ 1600.
Imid der Naphtalsäure $C_{12}H_7O_2N$ 1675.
α-Hydroxy-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton 1577.
α-Hydroxy-β-phenyl-γ-isopropylphenylbutyrolacton 1575.

Säuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

2, 2'-Diphenyldicarbonsäuredimethylester $C_{16}H_{14}O_4$ 1289.
3, 3'-Diphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$ 1289.
3, 3-Diphenyldicarbonsäuredimethylester 1289.
Diphensäure 1674.
Diphensäureanhydrid 1683.
o-Cyandiphenylcarbonsäure $C_{14}H_9O_2N$ 1675.
4, 4'-Diphenyldicarbonsäuredimethylester 1289.
3, 3'-Dichlordiphenyl-4, 4'-dicarbonsäure $C_{14}H_8O_4Cl_2$ 1320.
Nitril der 3, 3'-Dichlorphenyl-4, 4'-dicarbonsäure (3, 3'-Dichlor-4, 4'-dicyandiphenyl) 1320.
m-Bromdiphensäure $C_{14}H_9O_4Br$ 1711.
p-Bromdiphensäure $C_{14}H_9O_6Br$ 1710, 1711.
Nitrocyanbiphenylcarbonsäure $C_{14}H_8O_4N_2$ 1675.
Dinitrocyandiphenylcarbonsäure $C_{14}H_7O_6N_3$ 1675.
p-Oxybenzoylbenzoësäuremethylester 1584.
Phenylbenzylmalonsäurenitril $C_{16}H_{12}N_2$ 1593.
Phenylbenzylcyanessigsäureäthylester $C_{18}H_{12}NO_2$ 1593.
Dibenzyldi-o-carbonsäure (α, β-Diphenyläthan-2, 2'-dicarbonsäure) $C_{16}H_{14}O_4$ 1599.
Dibenzyldi-p-carbonsäure (α, β-Diphenyläthan-4, 4'-dicarbonsäure) $C_{16}H_{14}O_4$ 1599.
Dibenzyldi-p-carbonsäurechlorid $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$ 1599.
Dibenzyldinitril 1558.
Dibenzyldi-p-carbonsäureanilid $C_{28}H_{24}N_2O_2$ 1599.
α, β-Diphenylbernsteinsäure $C_{16}H_{14}O_4$ 805, 1298, 1345.
Säureimid der Diphenylbernsteinsäure 805.
Diphenylbernsteinsäurenitril $C_{16}H_{12}N_2$ 805.
Diphenylbrenzweinsäure $C_{17}H_{16}O_4$ 991.
cis-Dibenzylbernsteinsäure $C_{18}H_{18}O_4$ 1604.
trans-Dibenzylbernsteinsäure $C_{18}H_{18}O_4$ 1604.
Mononitril einer Methylisopropyldiphensäure $C_{18}H_{17}O_2N$ 1675.
α-Oxo-β, γ-diphenylbutyrolacton 1573, 1574.
α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton 1577.
α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton 1573, 1574.
α-Oxo-β-phenyl-γ-isopropylphenylbutyrolacton 1574.
Stereoisomeres α-Oxo-β-phenyl-γ-isopropylphenylbutyrolacton 1575.
α-Oxo-β, p-isopropylphenyl-γ-phenylbutyrolactone 1574.
α-Oxo-β-nitrophenyl-γ-phenylbutyrolacton 1573, 1574.
α-Oxolacton aus Phenylbrenztraubensäure und Zimtaldehyd 1576.

Säuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

o, o-Dinitrostilbendicarbonsäure 1394, 1896.
o, o-Dinitrocyanstilben 1394.
o, o-Diamidocyanstilben 1394.
p, p-Diamidostilbendicarbonsäure 1394.
Anhydrid der p, p-Dinitrostilbendicarbonsäure 1394.
p, p-Dinitrodicyanstilben 1394.
p, p-Diamidodicyanstilben 1394.
α-Truxillsäure 126.
2, 4, 2', 4'-β-Chlor-α-truxillsäure 1599.
Pentachlor-α-truxillsäure $C_{16}H_9Cl_5(COOH)$ 1599.
Pentachlor-α-truxillsäuredimethylester $C_{16}H_9Cl_5(COOCH_3)_2$ 1599.
Pentachlor-α-truxillsäurediäthylester $C_{16}H_9Cl_5(CO_2C_2H_5)_2$ 1599.
2, 4, 2', 4'-β, β'-Chlor-α-truxillsäure 1599.
Hexachlor-α-truxillsäure $C_{16}H_8Cl_6(COOH)_2$ 1599.
Hexachlor-α-truxillsäuredimethylester $C_{16}H_8Cl_6(COOCH_3)_2$ 1599.
Hexachlor-α-truxillsäurediäthylester $C_{16}H_8Cl_6(COOC_2H_5)_2$ 1599.
Dibrom-α-truxillsäuredimethylester $C_{16}H_{12}Br_2(COOCH_3)_2$ 1599.

Dibrom-α-truxillsaures Silber $C_{16}H_{12}Br(COOAg)_2$ 1599.
γ-Truxillsäuren 1599.
Hexachlor-γ-truxillsäure $C_{16}H_8Cl_6(COOH)_2$ 1606.
Hexachlor-γ-truxillsäuremethylester 1599.
Hexachlor-γ-truxillsäuredimethylester $C_{16}H_8Cl_6(COOCH_3)_2$ 1600.
Dibrom-γ-truxillsäure $C_{16}H_{12}Br_2(COOH)_2$ 1599.
Dibrom-γ-truxillsäuredimethylester $C_{16}H_{12}Br_2(COO.CH_3)_2$ 1599.
Dibenzoylessigsäureanilid $C_{22}H_{17}NO_3$ 1118, 1119.
Diphenylcitraconsäure $C_{17}H_{14}O_4$ 991.
Diphenylcitraconsäureanhydrid $C_{17}H_{12}O_3$ 991.
Diphenylitaconsäure 991.
Diphenylitaconsäureanhydrid $C_{17}H_{12}O_3$ 991.
Phenacylbenzoylessigester $C_{19}H_{18}O_4$ 2017.

Säuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

Dibenzalbernsteinsäure (α, δ-Diphenyl-butadiën-β, γ-dicarbonsäure) $C_{18}H_{14}O_4$ 1600, 1602.
Diphenylbutadiëndicarbonsäure-anhydrid (Dibenzalbernsteinsäure-anhydrid) $C_{18}H_{12}O_3$ 1602, 1603.
Diäthylester der Dibenzalbernsteinsäure $C_{18}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ 1602.
Hydrodicinnamylidenbernsteinsäure $C_{22}H_{22}O_4$ 997.

Säuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

Chrysodiphensäure (2-Phenylnaphtalin-1, 2'-dicarbonsäure) $C_{18}H_{12}O_4$ 1604, 1605.
Chrysodiphensäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_3$ 1605.
Chrysodiphenamidsäuren $C_{18}H_{13}O_3N$ 1605, 2007.
Chrysodiphen-1-amidsäure 2007.
Chrysodiphen-2'-amidsäure 2007.
Chrysodiphensäuremethylester 1605.
Zweiter saurer Chrysodiphensäuremethylester 1605.
Chrysodiphensäuredimethylester $(C_{10}H_6.COOCH_3)(C_6H_4.COOCH_3)$ 1605.
Oxynaphtoyl-o-benzoësäure $C_{18}H_{12}O_4$ 1712.
Benzylnaphtalsäureanhydrid $C_{19}H_{12}O_3$ 1300.
Benzylnaphtalsäureimid $C_{19}H_{13}NO_2$ 1300.
Dioxytriphenylessigsäure $C_{20}H_{16}O_4$ 902.
m-Dioxytriphenylessigsäurelacton 902.
Monomethyl-m-dioxytriphenylessigsäurelacton $(C_6H_5)_2[OC_6H_3(OCH_3)O]C.CO$ 902.
Dimethyl-m-dioxytriphenylessigsäure $(C_6H_5)_2C_6H_3(OCH_3)_2C.COOH$ 902.
Trimethyl-m-dioxytriphenylessigsäure $(C_6H_5)_2[C_6H_3(OCH_3)_2]C.COOCH_3$ 902.

Säuren $C_nH_{2n-26}O_4$ bis $C_nH_{2n-32}O_4$.

p-Carboxytriphenylessigsäure $C_{21}H_{16}O_4$ 1492.
Dicinnamylidenbernsteinsäure $C_{22}H_{18}O_4$ 997.
Dicinnamylidenbernsteinsäureanhydrid $C_{22}H_{16}O_3$ 997.
cis-α, δ, δ-Triphenylbutandicarbonsäure $C_{24}H_{22}O_4$ 1604.
trans-α, δ, δ-Triphenylbutandicarbonsäure $C_{24}H_{22}O_4$ 1604.
Fluorenonylbenzoësäure $C_{21}H_{12}O_4$ 1585.
Methylester der Fluorenonoylbenzoësäure $C_{21}H_{11}O_4.CH_3$ 1585.
α, δ, δ-Triphenylbutadiëndicarbonsäure (α-Benzyliden-γ-diphenylitaconsäure) $C_{24}H_{18}O_4$ 1603.
Anhydrid der Triphenylbutadiëndicarbonsäure $C_{24}H_{16}O_3$ 1603.
α, p-Tolyl-δ, δ-diphenylbutadiëndicarbonsäure $C_{25}H_{20}O_4$ 1603.
Anhydrid der Tolyldiphenylbutadiëndicarbonsäure 1603.
α-Cumyl-δ, δ-diphenylbutadiëndicarbonsäure $C_{27}H_{24}O_4$ 1603.
Anhydrid der Cumyldiphenylbutadiëndicarbonsäure $C_{27}H_{22}O_3$ 1604.
β-Phenyl-γ-phenyl-γ-benzoylbutyrolacton $C_{23}H_{18}O_3$ 1656.

Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

α-Hydroxyhexahydroterephtalsäure 1566.
cis-α-Hydroxyhexahydroterephtalsäure 1566.
1, 3-Dimethylcyklohexanol-5-dicarbonsäure-1, 5 $C_{10}H_{16}O_5$ 805.
Cyanhydrin der 1, 3-Dimethylcyklohexanon-5-carbonsäure-1 805.
Imid der Dimethyloxyhexahydroisophtalsäure 805.

Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Pyrogallocarbonsäureester 1476.
Monomethylätherpyrogallocarbonsäure $C_6H_2(OCH_3)(OH)_2(COOH)$ 1476

methylätherpyrogallolcarbonsäure (2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-dimethyläther-1-carbonsäure) 1477.
rimethylätherpyrogallolcarbonsäure $C_6H_2(OCH_3)_3COOH$ 1477.
allussäure 1476, 1605.
allussäurehydrazid 1125.
lonomethyläthergallussäuremethylester 1477.
)imethyläthergallussäure $C_6H_2(OCH_3)(OH)(COO.CH_3)$ 1477.
Trimethyläthergallussäuremethylester $C_6H_2(OCH_3)_3(COO.CH_3)$ 1477.
Tannin $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ (Gallusgerbsäure), (Digallussäure), (Gerbsäure) 1146, 1480, 1605, 1775, 1776, 1810, 1826, 1827.
Eisentannat 2086.
Tannoform 1605.
Tannindiglucosid 1830.

Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

Pupurat des Dinitro-p-oxybenzoësäureäthylesters 1440.
Dicyandinitroxy-β-phenylhydroxylamin (Isopurpursäure) $C_8H_3O_6N_5$ 1440.
Ammoniumisopurpurat $C_8H_2O_6N_5.NH_4$ 1440.
2, 6-Dicyan-1, 3-dinitro-5-hydroxylamino-4-oxybenzolkalium (Kaliumisopurpurat) $C_8H_2O_6H_5K$ 1440.
2-Cyan-6-carbamido-1, 3-dinitro-5-hydroxylamino-4-oxybenzolkalium $C_8H_4O_7N_5K$ 1440.
Ammoniumsalicylsäureesterpurpurat $C_{10}H_8O_6N_3.NH_4$ 1439.
Kaliumsalz des 4-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxybenzoësäureäthylesters (Kaliumsalicylsäureesterpurpurat) $C_{10}H_8O_6N_3K$ 1439.
4-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxybenzoësäureäthylester $C_{10}H_9O_6N_3$ 1439.
Methylhydroxylaminonitroxyisophtalsäuremonamid $C_9H_9O_7N_3$ 1439.
2-Cyan-6-carbamido-5-hydroxylamino-3-nitro-4-oxy-1-methylbenzol (p-Kresolpurpursäure) $C_9H_8O_5N_4$ 1439.
Ammonium-p-kresolpurpurat $C_9H_7O_5N_4.NH_4$ 1439.
2-Cyan-6-carbamido-5-hydroxylamino-3-nitro-4-oxy-1-methylbenzolkalium (Kalium-p-kresolpurpurat) $C_9H_7O_5N_4K$ 1439.
4-Methoxyphtalsäure 1444.
4-Äthoxyphtalsäure 1444.
Syringasäuremethylester 1477.
4-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ 1609.
4-Oxyisophtalsäurediäthylester $C_{12}H_{14}O_5$ 1609.
2-Methoxyterephtalsäure $C_6H_3(COOH)_2(OCH_3)$ 1444.
4-Äthoxyterephtalsäure 1444.
o-Carbonmandelsäure $C_9H_8O_5$ 1471.
Carboxyhexamethenyl-δ-ketohexahydrobenzoësäure 1565.
Carboxyhexamethenyl-δ-ketohexahydrobenzoësäuremethylester $C_{16}H_{22}O_5$ 1565.

Säuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

Phtalonsäure $C_9H_6O_5$ 1471, 2024.
Phtalonimid 2025.
Phtalonmethylestersäure 1606.
Imidonaphtalonaminsäure $C_9H_7N_3O_4$ 1606.
Phenylphtalazoncarbonsäuremethylester 1606.
Vanillylidenacetessigester $C_{14}H_{16}O_5$ 1633.
Cyanbenzylacetessigsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_3N$ 1673.
p-Nitrobenzylacetondicarbonsäureester 1606.
Benzoylmalonanilidsäureäthylester $C_{18}H_{17}NO_4$ 1119.
α-Äthylphenacylmalonsäure 1648.
β-Äthylphenacylmalonsäure $C_{13}H_{14}O_5$ 1647.

Säuren $C_nH_{2n-18}O_5$ bis $C_nH_{2n-36}O_5$.

α-Oxo-β-phenyl-γ-methoxyphenylbutyrolacton 1576.
Trimethoxyphenanthrencarbonsäure $C_{18}H_{16}O_5$ 1857.
Diphenylketoctonsäure $C_{20}H_{20}O_5$ 906.
Diphenyloctolactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ 906.
α-Anisyl-δ-phenylbutadiënsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_4$ 1601.
Phenolphtaleïn 304, 1592.
α-Benzoylnaphtalsäure 1300.
Benzoylnaphtalsäureanhydrid $C_{19}H_{10}O_4$ 1300.
Benzoylnaphtalsäureimid $C_{19}H_{11}O_3N$ 1300.
as-Di-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester $C_{23}H_{24}N_2O_9$ 1606.
Tri-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester $C_{30}H_{29}N_3O_{11}$ 1606.
Tetra-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester 1606.
Benzylacetylmalonanilidsäureäthylester $C_{20}H_{21}NO_4$ 1119.

Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ bis $C_nH_{2n-14}O_6$.

α-3-Methylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4, 6) (Enolester) $C_{13}H_{20}O_6$ 1607.

β-3-Methylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-4, 6 (Ketoester) $C_{13}H_{20}O_6$ 1607.
1-Imino-3-methylcyklohexanol-3-dicarbonsäureester-(4, 6) $C_{13}H_{21}NO_5$ 1607.
β-3, 5-Dimethylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4, 6) $C_{14}H_{22}O_6$ 1608.
Dillapiolsäure 1482.
Petersilienapiolsäure 1482.
Maticosäure 1482.
Methylendioxybenzylmalonsäure $C_{11}H_{10}O_6$ 978.
Methylendioxybenzylcyanessigsäure $C_{11}H_9NO_4$ 978.
Methylendioxyphenylcyanpropionamid $C_{11}H_{10}N_2O_3$ 978.
Hemimellithsäure $C_9H_6O_6$ 1517.
Dioxybenzalcyanacetamid $C_{10}H_8O_3N_2$ 1632.
m-Methoxy-p-oxybenzalcyanacetamid $C_{11}H_{10}O_3N_2$ 1632.
3, 4-Dimethoxybenzylcyanacetamid $C_{12}H_{14}O_3N_2$ 1633.
3, 4-Dimethoxyphenyl-α-cyanacrylsäureester $C_{14}H_{15}O_4N$ 1633.
Piperonalmalonsäure 978.
Vanillylidenmalonsäure $C_{11}H_{10}O_6$ 1634.
Vanillylidenmalonsäurediäthylester $C_{15}H_{18}O_6$ 1634.
Chlortrinitrophenylenessigmalonsäuretriäthyläther $C_{17}H_{18}N_3O_{12}Cl$ 1340.
α-Oxolacton aus Phenylbrenztraubensäure und Piperonal 1576.
1-Phenyltetramethylen-2, 3, 4-tricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_6$ 1299.
β, 5, m-Nitrophenyl-3-methylcyklohexanol-(1)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4, 6) $C_{19}H_{23}NO_8$ 1608.
5, p-Nitrophenyl-3-methylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester $C_{19}H_{23}NO_8$ 1608.

Säuren $C_nH_{2n-18}O_6$ bis $C_nH_{2n-44}O_6$.

Einbasische Diphenylheptodilactonsäure. Ba-Salz $(C_{19}H_{17}O_5)_2Ba$, Ag-Salz $C_{19}H_{17}O_5Ag$ 999.
Diphenylheptodilacton $C_{19}H_{16}O_4$ 999.
Diphenylbromheptodilacton $C_{19}H_{15}BrO_4$ 999.
Diphenyldibromheptodilacton $C_{19}H_{14}Br_2O_4$ 999.
Diphenylketoctolactonsäure $C_{20}H_{18}O_5$ 907.
Isophenylketoctolactonsäure $C_{20}H_{18}O_5$ 907.
Diphenyloctendilacton $C_{20}H_{16}O_4$ 907.
Zweibasische Diphenyloxyheptensäure. Salz $C_{19}H_{16}O_6Ba$ 998, 999.
Einbasische Diphenyloxyheptenlactonsäure. Ba-Salz $(C_{19}H_{15}O_5)_2Ba$ 998.
Diphenylheptendilacton $C_{19}H_{14}O_4$ 998
Isodiphenylheptendilacton $C_{19}H_{14}O_4$ 999.
Diphenacylmalonsäure $C_{19}H_{16}O_6$ 1645.
Fluoresceïn 1592.
Eosin 137, 1592.
Diphenylendibenzoylmuconsäureäthyläther (Äthyl-β, γ-diphenylen-α, δ-dibenzoylbutadiën-α, δ-dicarboxylat) $C_{36}H_{28}O_6$ 1709.

Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

2-Carboxy-5, 6-dimethoxyphenoxyessigsäure $C_8H_6O_5(OCH_3)_2$ 1802.
Dihydro-5-oxyphenylessigsäure-2, 4-dicarbonsäuremonoäthylester $C_{12}H_{14}O_7$ 1609.
Dihydro-5-oxyphenylessigsäure-2, 4-dicarbonsäurediäthylester $C_{14}H_{18}O_7$ 1609.
Dihydro-5-oxyphenylessigsäure-2, 4-dicarbonsäuretriäthylester $C_{16}H_{22}O_7$ 1609.
Phloroglucindicarbonsäureester 1119
O-Tricarbanilid aus Phloroglucindicarbonsäureester $C_{33}H_{29}O_{10}N_3$ 1119.
5-Oxyphenylessigsäure-2, 4-dicarbonsäure $C_{10}H_8O_7$ 1609.
5-Oxyphenylessigsäure-2, 4-dicarbonsäuretriäthylester $C_{16}H_{20}O_7$ 1609.
Triäthylester der acetylierten 5-Oxyphenylessigsäure-2, 4-dicarbonsäure $C_{18}H_{22}O_9$ 1609.
2, 6-Dicyan-5-hydroxylamino-3-nitro-4-oxy-1-carboxäthylbenzolkalium $C_{11}H_7O_6N_4K$ 1440.
2-Oxy-β-phenylpropan-α, α, γ-tricarbonsäureanhydrid $C_{12}H_8O_5$ 1628.
6-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitro-4-oxy-1-carboxäthyl-2-carbamidobenzolkalium $C_{11}H_9O_7N_4K$ 1440.
Hydrochinonphtaleïn 1592.
Purpurogallincarbonsäure $C_{12}H_8O_7$ 1476.
1-Keto-5-methyl-3-(m-methoxy-p-oxyphenyl)-1, 2, 3, 4-tetrahydrobenzol-2, 4-dicarbonsäurediäthylester $C_{20}H_{24}O_7$ 1634.

Säuren mit acht und mehr Atomen Sauerstoff.

Methylester der Dioxyphenylessigdicarbonsäure 960.
Äthylester der Dioxyphenylessigdicarbonsäure 960.

Vanillylidenbisacetessigsäure $C_{16}H_{18}O_8$ 1634.
Monoxim des Vanillylidenbisacetessigesters $C_{20}H_{27}O_8N$ 1634.
Vanillylidenbisacetessigester $C_{20}H_{26}O_8$ 1633.
Cinnamylidenbismalonester $C_{22}H_{30}O_8$ 1624.
α, δ-Dipiperonybutadiëndicarbonsäureanhydrid $C_{20}H_{12}O_7$ 1602.
Salicylidenbiscyanessigester $C_{17}H_{18}O_5N_2$ 1628.
Dimethyldioxyäthindiphtalid $C_{20}H_{14}O_6$ 1610.
Dimethyldioxyäthindiphtaliddicarbonsäure $C_{22}H_{14}O_{10}$ 1610.
Cochenillesäure 1610.
Cochenillesäureanhydrid 1610.
Coccinin $C_{14}H_{12}O_5$ oder $C_{16}H_{14}O_6$ 1274.
Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$ 1274.
Mellithsäure 903, 1517, 1590.
Wismutverbindungen der Mellithsäure $C_6(CO_2)_6Bi_2$ 1590.
Mellithsäurepentamethylester 1517.
Mellithsäurehexamethylester 1517.

Aldehyde.

Aldehyde mit einem Atom Sauerstoff.

Hydrierte aromatische Aldehyde.

Hexahydrobenzaldehyd 1082.
Hexahydro-m-toluylaldehyd $C_8H_{14}O$. Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3$ 1610.
Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ 1757, 1766.

Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$.

Benzaldehyde.

Aldehyde der aromatischen Reihe 1611, 1613.
Benzaldehyd C_7H_6O 42, 323, 1082, 1273, 1293, 1400, 1429, 1611, 1612, 1615, 1620, 1637, 1725, 1756, 2023.
Benzaldehydcyankalium C_8H_6NOK 1231.
Benzaldehydschweflige Säure 1094.
Benzalazin 1947.
Benzaldoxime 42, 1615, 1675.
N-Benzylaldoxim 1615.
Acetal des Benzaldehyds 1083.
Benzalmannamin $C_{13}H_{19}NO_5$ 1181.
Benzylidendimethyldiisoharnstoff 1410.
Benzylidendiäthyldiisoharnstoff $C_6H_5CH:[NHC(OC_2H_5):NH]_2 + H_2O$ 1410.
Dibenzylidendiamidoguanidinhydrochlorid $C_{15}H_{16}N_5Cl$ 1200.
Tribenzylidentriamidoguanidin 1200.
Benzalacethydrazid $C_9H_{10}ON_2$ 1945.
Benzalbutyrylhydrazid $C_{11}H_{14}ON_2$ 1943.
Benzalisobutyrylhydrazid $C_{11}H_{14}ON_2$ 1943.
Benzalglycocollhydrazid $NH_2CH_2CONHN:CH.C_6H_5$ 1534.
Benzylidenanilin 42, 1378, 1379.
Benzalanilinschwefligsaures Anilin $C_{19}H_{20}N_2SO_3$ 1520.
Benzalanilinhydrosulfosaures Na $C_6H_5NHCH(C_6H_5)SO_3$ 1520.
Benzyliden-p-toluidin $C_{14}H_{13}N$ 1671.
Dibenzyliden-p-phenylidendiamin $C_{20}H_{16}N_2$ 1672.
Dibenzylidenbenzidin $C_{26}H_{20}N_2$ 1672.
Benzalbenzhydrazid 1945, 1947.
Benzal-o-amidobenzhydrazid $C_6H_4(.NH_2,.CONHN:CHC_6H_5)$ 1548.
Acetylbenzal-o-amidobenzhydrazid 1548.
Benzal-o-toluylsäurehydrazid $C_{15}H_{14}ON_2$ 1945.
Benzal-m-toluylsäurehydrazid $C_{15}H_{14}ON_2$ 1945.
Benzal-p-toluylsäurehydrazid $C_{15}H_{14}ON_2$ 1945.
Benzalphenylcarbaminamidoessigsäurehydrazid 1541.
Benzalphenylcarbaminglycylamidoessigsäurehydrazid 1542.
Benzalphenylcarbaminbisglycylamidoessigsäurehydrazid 1542.
Benzalhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid 1539.
p-Chlorbenzaldehyd 1611.
p-Brombenzaldehyd 1083, 1611.
p-Jodbenzaldehyd 1289.
p-Jodbenzylidenanilin 1289.
p-Nitrosobenzaldehyd 1523.
o-Nitrobenzaldehyd 1340, 1617, 1618.
Acetal des Nitrobenzaldehyds $NO_2.C_{11}H_{11}O_4$ 1348.
N, o-Nitrobenzylidenanthranilsäure 1546.
Bis-o-nitrobenzyliden-p-phenylendiamin $C_{20}H_{14}O_4N_4$ 1618.
p-Halogen-o-nitrobenzaldehyde 1619.
Derivate des 2-Nitro 4-chlorbenzaldehyds 1618.
2-Nitro-4-chlorbenzaldoxim $C_{14}H_{10}O_5N_{11}Cl_2$ 1618.
2-Nitro-4-chlorbenzylidenanilin $C_{13}H_9O_2N_2Cl$ 1618.
Bis-o-nitro-p-chlorbenzyliden-p-phenylendiamin $C_{20}H_{12}O_4N_4Cl_2$ 1619.
2-Nitro-4-brombenzaldehyd $NO_2C_7H_4Br$ 1618.
2-Nitro-4-brombenzylidenanilin $C_{13}H_9O_2N_2Br$ 1618.
m-Nitrobenzaldehyd 1614, 2057, 2058.
m-Nitrobenzaldoxime 1619.

m-Nitrobenzyliden-o-toluidin $C_{14}H_{12}O_2N_2$ 1672.
N-m-Nitrobenzylidenanthranilsäure 1546.
Nitrobenzalphtalid 1998.
2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd (o-Chlor-m-nitrobenzaldehyd) $C_7H_4ClNO_3$ 1619.
o-Chlor-m-nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_9O_2N_2Cl$ 1620.
o-Chlor-m-nitrobenzyliden-p-toluidin $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$ 1620.
o-Chlor-m-nitrobenzyliden-α-naphtylamin $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$ 1620.
p-Nitrobenzaldehyde 1616.
Acetal des 2,4-Dinitrobenzaldehyds $C_9H_{10}O_6N_2$ 1618.
Bisdinitrobenzyliden-p-phenylendiamin $C_{20}H_{12}O_8N_6$ 1619.
Trinitrohydrobenzamid $C_{21}H_{15}O_6N_5$ 1617.
o-Aminobenzaldehyd 1527, 1926.
Anhydroaminobenzaldehyd 1289.
o-Diamidobenzalazin $C_{14}H_{14}N_4$ 1620.
o-Amidobenzalmethylamin $C_8H_{10}N_2$ 2022.
o-Amidobenzaläthylamin $C_9H_{12}N_2$ 2022.
o-Monomethylaminobenzaldehyd $C_6H_4(NHCH_3)CHO$ 1547.
Anhydromethylaminobenzaldehyd 1547.
Monomethylaminobenzaldoxim 1547.
Dimethyl-o-amidobenzaldehyd $C_9H_{11}NO$ 1547, 1619, 1620.
o-Dimethylaminobenzaldoxim 1547.
o-Dimethylaminobenzaldehydsulfit 1547.
o-Aldehydophenyltrimethylammoniumjodid $CHO.C_6H_4N(CH_3)_3J$ 1547.
Tetramethyl-o-diamidobenzalazin $C_{18}H_{22}N_4$ 1620.
Hexamethyltriaminohydrobenzamid $C_{27}H_{33}N_5$ 1622.
2-Amido-4-chlorbenzaldehyd C_7H_6ONCl 1619.
m-Nitro-o-dimethylamidobenzaldehyd $C_9H_{10}O_3N_2$ 1620.
4-Nitro-2-amidobenzaldehyd $C_7H_6O_3N_2$. Semicarbazon, Oxim 1618.
4-Nitro-2-amidobenzylidenanilin $C_{13}H_{11}O_2N_3$ 1618.
Chlorhydrat vom 2-Chlor-5-amidobenzaldehyd 1620.
2-Chlor-5-acetamidobenzaldehyd $C_9H_8O_2NCl$ 1620.
p-Alkylaminobenzaldehyde 1621.
4-Äthylaminobenzaldoxim $C_9H_{12}ON_2$ 1621.
4-Äthylaminobenzylidensulfanilsäure $C_{15}H_{16}O_3N_2S$ 1621.
4-Äthylaminobenzyliden-4'-aminodimethylanilin 1621.
4-Dimethylaminobenzaldehyd $C_9H_{11}ON$ 1621, 1622.
4-Dimethylaminobenzaldoxim $C_9H_{12}ON_2$ 1621.
4-Methyläthylaminobenzaldehyd $C_{10}H_{13}ON$ 1621.
4-Methyläthylaminobenzyliden-4-aminodimethylanilin $C_{18}H_{23}N_3$ 1621.
4-Diäthylaminobenzaldehyd $C_{11}H_{15}ON$ 1621.
4-Diäthylaminobenzaldoxim $C_{11}H_{16}ON_2$ 1621.
2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd $C_9H_{10}OCl$ 1621.
Nitro-p-dimethylaminobenzaldehyd 1623.
3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldoxim $C_9H_{11}O_3N_3$ 1623.
4-Nitrodimethylamino-1-diphenylsulfon-2-aldehyd $C_{15}H_{14}O_5N_2S$ 1622.
2-Chlor-5-nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd $C_9H_9O_3N_2Cl$ 1621.
Chlornitrodimethylaminobenzylidenanilin $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl$ 1622.

Aldehyde C_8H_8O, $C_9H_{10}O$ u. $C_{10}H_{12}O$.

Phenylacetaldehyd 1082, 1280, 1293, 1611.
Phenylessigaldoxim 1280.
Acetal des Phenylessigsäurealdehyds 1083.
6-Methylamino-1-toluyl-3-aldehyd $C_9H_{11}ON$ 1621.
6-Äthylamino-1-toluyl-3-aldehyd $C_{10}H_{13}ON$. Phenylhydrazon, Oxim 1621.
4-Methylamino-3-methylbenzyliden-4'-dimethylaminoanilin $C_{17}H_{21}N_3$ 1621.
p-Tolylaldehyd 1274, 1611, 1612.
p-Tolylalbenzhydrazid 1945.
Hydrozimtaldehyd $C_9H_{10}O$. Semicarbazon $C_{10}H_{13}N_3O$ 1082.
2,4-Dimethylbenzaldehyd 1274.
Cuminaldehyd 1756, 1762.
Cuminaldoxim 1615.
Azlacton aus Cuminol und Hippursäure 1529.

Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$ bis $C_nH_{2n-16}O$.

Zimtaldehyd C_9H_8O 803, 1114, 1348, 1576, 1624, 1756.
Additionsverbindungen des Zimtaldehyds 1645.
Hydrosulfozimtaldehydschweflige Säure 803.
Zimtaldehydhydrosulfosäure $C_6H_5.CH(SO_3H).CH_2.CHO$ 803.
N-Cinnamylidenanthranilsäure 1546.
Cinnamylidenhippursäure 1529.

Azlacton aus Zimtaldehyd und Hippursäure 1529.
Phenylpropiolaldehyd C_9H_6O 1100.
Phenylpropiolacetal $C_{13}H_{16}O_2$ 1100.
α-Naphtaldehyd 1611.
Diphenyläthanal $C_{14}H_{12}O$ 1083.

Aldehyde mit zwei Atomen Sauerstoff.

Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

Oxyaldehyde 1624.
Salicylaldehyd 36, 1567, 1614, 1627, 1628, 1629.
N-Salicylidenanthranilsäure 1546.
Di-o-oxybenzalglycocollhydrazid 1534.
Oxybenzalhippuryl-β-aminobuttersäurehydrazid 1539.
Oxybenzalhippurylasparaginsäurehydrazid 1537.
o-Oxybenzal-p-toluylsäurehydrazid $C_{15}H_{14}O_2N_2$ 1945.
o-Oxybenzal-o-toluylsäurehydrazid $C_{15}H_{14}O_2N_2$ 1945.
5-Chlor-2-oxybenzaldehyd $C_7H_5O_2Cl$ 1629.
Oxim des 5-Chlor-2-oxybenzaldehyds $C_7H_6O_2NCl$ 1629.
Semicarbazon des 5-Chlor-2-oxybenzaldehyds $C_8H_8O_2N_3Cl$ 1629.
3, 5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd $C_7H_4O_2Cl_2$ 1629.
Semicarbazon des 3, 5-Dichlor-2-oxybenzaldehyds $C_8H_7O_2N_3Cl_2$ 1630.
Oxim des 3, 5-Dichlor-2-oxybenzaldehyds $C_7H_5O_2NCl_2$ 1630.
m-Bromsalicylaldehyd 1626.
o-Nitrosalicylaldehyd 1626.
As. m-Nitrosalicylaldehyd. Hydrazon u. dessen Acetate 1626.
2-Oxy-3-nitro-5-brombenzaldehyd $C_7H_4O_4NBr$ 1626.
Methylsalicylaldehyd 1528.
Chlormethylsalicylaldehyd $C_8H_7O_2Cl$ 1956.
m-Oxybenzaldehyd 1530.
m-Chlor-p-oxybenzaldehyd $C_7H_5O_2Cl$ 1630.
m, m-Dichlor-p-oxybenzaldehyd $C_7H_4O_2Cl_2$. Semicarbazon $C_8H_7O_2N_3Cl_2$ 1630.
m-Nitro-p-oxybenzaldehyd 1626.
Anisaldehyd 1083, 1531, 1612, 1614, 1756.
Anisaldoxim 42, 1449, 1615.
N-Benzylanisaldoxim 1615.
5-Nitro-2-oxy-1-methyl-5-benzaldehyd. Hydrazone und deren Acetate 1625.
5-Nitro-4-oxy-1-methyl-3-benzaldehyd. Hydrazone und deren Acetate 1625.
5-Nitro-6-oxy-1-methyl-3-benzaldehyd. Hydrazone und deren Acetate 1625.

Aldehyde $C_nH_{2n-12}O_2$ und $C_nH_{2n-18}O_2$.

β-Oxy-α-naphtaldehyd $C_{11}H_8O_2$ 1627, 1630, 1631.
β-Oxynaphtalidenanilin $C_{17}H_{13}ON$ 1631, 1632.
β-Oxynaphtyliden-p-nitranilin $C_{17}H_{12}O_3N_2$ 1631.
4, 4′-Diphenyldialdehyd $C_{14}H_{10}O_2$ 1289.
4, 4′-Diphenyldialdoxim 1289.
4, 4′-Dibenzylidenanilin 1289.

Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff.

Dioxyaldehyde 1632.
m-Methoxysalicylaldehyd 1568.
Vanillin 1086, 1479, 1614, 1633, 1859, 2130.
Dehydrodivanillin 2130.
N-Vanillidonanthranilsäure 1546.
Heliotropin 1634.
Veratrylaldehyd $C_9H_{10}O_3$ 1633, 2009.
Piperonal 1576, 1614, 1634, 1635, 1636.
Piperonaloxim 1450.
Piperonylacroleïn 1636.
Semicarbazon vom Piperonylacroleïn $C_{11}H_{11}O_3N_3$ 1636.
Protocatechualdehyd 1632, 1859.

Aldehyde mit vier Atomen Sauerstoff.

Asarylaldehyd 1481.
2, 4, 5-Trimethoxybenzylidendiäthyläther $C_6H_2(OCH_3)_3.CH(OC_2H_5)_2$ 1481.

Ketone und Oxyketone.

Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Ketohexamethylen 1428.
Methylcyklohexanon 1085, 1638, 1639, 1640.
m-Methylcyklohexanon 1610.
R, l-Methylhexanonoxim 1638.
R, d, α-Benzoylcyklomethylhexanonoxim 1638.
R, l, β-Benzoylcyklomethylhexanonoxim 1638.
i, α-Benzoylcyklomethylhexanonoxim 1639.
i, β-Benzoylmethylhexanonoxim 1639.
Dihydroisophoron (Methyl-1-dimethyl-3-cyklohexanon-5) 1639.

Methyl-1-dimethyl-3-cyklohexanon-6 1639, 1640.
Isopropyl-p-ketohexamethylen 1722, 1723.
Hydroxyisopropyl-p-ketohexamethylen 1722, 1723.

Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

α-Heptachlorketotetrahydrobenzol C_6HOCl_7 1435, 1629.
Octochlorketotetrahydrobenzol 1435.
3-Methyl-Δ^2-cyklohexen-1-on $C_7H_{10}O$ 1640.
1,3-Dimethylcyklohexen-(3)-on-5. Salz $C_8H_{13}O_4SNa$ 803, 805.
5-Chlor-3-keto-1,1-dimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzol 1265.
Pulegon $C_{10}H_{16}O$ 1642.
1-Methylbicyklo-(1,3,3)-nonan-5-ol-7-on $C_{10}H_{16}O_2$ 1640.
Acetat des Methylbicyklononanilins $C_{12}H_{18}O_3$ 1640.

Ketone $C_nH_{2n-6}O$.

Hexachlorketodihydrobenzol C_6OCl_6 1436.
Heptachlorketodihydrobenzol 1629.
Carvon $C_{10}H_{14}O$ 803, 1086, 1112, 1641, 1642.
Carvonhydrosulfonsaures Natrium $C_{10}H_{15}O_4SNa$ 803.
Carvoxim 1748.
1-Carvoximhydrochlorid 1747.
l-Carvonoxaminooxim $C_{10}H_{18}NO_2$ 1118.
Eucarvon 1113, 1641.
Eucarvonoxaminooxim $C_{10}H_{18}N_2O_2$ 1113.
Jonon $C_{11}H_{20}O$ 1643.
β-Jonon 1644.
Pseudojononoxim 1643.
Oxim des Jonondisulfits 1644.
β-Jononnatriumdisulfit $C_{13}H_{21}O.SO_3Na + 2H_2O$ 1644.
β-Jononcalciumdisulfit $(C_{13}H_{21}OSO_3)_2Ca + 4H_2O$ 1644.
Semicarbazon vom α-Jonondisulfit $C_{14}H_{24}SO_4NaN_3$ 1644.
α-Jononthiosemicarbazon $C_{14}H_{23}N_3S$ 1644.
Ironthiosemicarbazon $C_{14}H_{23}N_3S$ 1644.
Isopropenylmethylbicyklononanolon $C_{13}H_{20}O_2$ 1642.

Ketone $C_nH_{2n-8}O$.

Aromatische Ketone 1611.
Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ 1085, 1275, 1279, 1337, 1429, 1645, 1647, 1648.
Acetophenonoxim 1646.
Acetophenon-o-amidobenzhydrazid 1548.
Isonitrosoacetophenonnatrium 1646.
Nitroacetophenon $C_8H_7NO_3$ 1345.
ω-Nitroacetophenon $C_8H_7O_3N$ 1484.
3-Dinitroacetophenon $(NO_2)_2.C_8H_6O$ 1595.
3-Dinitroacetophenonoxim (3-Dinitrophenylmethylketoxim) $C_8H_7N_3O_5$ 1595.
Aminoacetophenon 1649.
3-Chlor-p-aminoacetophenon C_8H_8ONCl 1650.
3-Chlor-p-acetylaminoacetophenon $C_{10}H_{10}O_2NCl$ 1650.
3-Chlor-p-propionylaminoacetophenon $C_{11}H_{12}O_2ClN$ 1650.
3-Chlor-p-benzoylaminoacetophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl$ 1650.
s-Nitroamidoacetophenon $C_8H_8N_2O_3$ 1595.
s-Diamidoacetophenon $(NH_2)_2C_8H_6O$ 1595.
s-Dimethyldiamidoacetophenon $C_{12}H_{14}N_2O_3$ 1595.
p-Acetylanisol $C_9H_{10}O_2$ 1434.
Aminoacetobrenzcatechin $C_8H_9O_3N$ 1651.
Alkylaminoacetobrenzcatechin 1651.
Resacetophenon (Monoacetoresorcin) $C_6H_3(COCH_3)(OH)_2$ 1444, 1968, 1969.
1,4-Dimethoxyacetophenon $C_{10}H_{12}O_3$ 1431.
Acetopiperon $C_9H_8O_3$ 1634.
Oxymethylenacetophenon 1119.
O-Carbanilid aus Oxymethylenacetophenon $C_{16}H_{13}O_3N$ 1119.
C-Carbanilid aus Oxymethylenacetophenon $C_{16}H_{13}O_3N$ 1119.
Äthylphenylketon 1648.
1-β-Brompropanoyl-4-methoxy-3-brombenzol $C_6H_3(OCH_3)Br(CO.CHBr.CH_3)$ 1448.
1-β-Brompropanoyl-3-brom-4-methoxy-nitrobenzol $C_{10}H_9O_4Br_2$ 1448.
1-β-Brompropanoyl-4-methoxy-3,5-dibrombenzol $C_6H_2(CO.CHBr.CH_3)Br_2(OCH_3)$ 1448.
1-β-Acetoxypropanoyl-4-methoxy-3-brombenzol $C_6H_3[CO.CH(C_2H_3O_2)CH_3]Br(OCH_3)$ 1448.
1-β-Benzoyloxypropanoyl-4-methoxy-3-brombenzol $C_6H_3[CO.CH(C_7H_5O_2)CH_3]Br(OCH_3)$ 1448.
Propiopiperon (3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1-propan-1′-on) $C_{10}H_{10}O_3$ 1636.
p-Methoxyphenylnitroaceton $C_6H_4(OCH_3).CH_2.CO.CH_2.NO_2$ 1481.

Methoxyphenylaminoaceton $C_6H_4(OCH_3).CH_2.CO.CH_2.NH_2$ 1481.
Dimethyloxyphenylaminoaceton $C_{17}H_{18}N_4O_{10}$ 1481.
Dioxymethylenmethoxyphenylnitroaceton $C_{11}H_{11}NO_6$ 1481.
Dioxymethylenmethoxyphenylaminoaceton. Pikrat $C_{17}H_{16}N_4O_{11}$ 1481.
Dimethoxyphenylnitroaceton $C_{11}H_{13}NO_5$ 1481.
Methylkresylketon 1085.
o-Aceto-m-kresol $C_6H_3(COCH_3)(OH)(CH_3)$. Methylätheroxim, Äthylätheroxim 1444.
p-Aceto-m-kresol $C_6H_3(COCH_3)(CH_3)(OH)$. Methyläther $C_{10}H_{12}O_2$, Äthyläther 1444.
p-Kresylketon 1645.
Phenylpropylketon 1085.
Isobutyrylphenetol $C_{12}H_{16}O_2$ 1482.
Benzylaceton $C_{10}H_{12}O$. Semicarbazid 1085, 1281, 1645.
Benzylidenacetondibromid 1672, 1676.
p-Nitrobenzylaceton $C_{10}H_{11}NO_3$ 1606.
Methoxybenzylaceton $C_{11}H_{14}O_2$ 1110.
o-Nitrophenylmilchsäureketon 1651.
2-Nitro-4-chlorphenylmilchsäureketon $C_{10}H_{10}O_4NCl$ 1618.
2-Nitro-4-bromphenylmilchsäureketon $C_{10}H_{10}O_4NBr$ 1618.
Propionyl-o-kresolmethyläther $C_{11}H_{14}O_2$ 1431.
Propionyl-p-kresolmethyläther $C_{11}H_{14}O_2$ 1431.
p-Äthylacetophenon 1085.
Isovalerylbenzol $C_{11}H_{14}O$ 1281.
α-Bromisobutylphenylketon $C_{11}H_{13}OBr$ 1283.
4-Benzoyl-1,2-butandiol $C_{11}H_{14}O_3$ 1579.
Acetomesitylen 1271.
Benzoylhexan 1669.
1-Phenyl-1,3-diäthylsulfonhexan-3-on (Diäthylsulfonphenylbutylmethylketon) $C_{16}H_{24}O_5S_2$ 1685.
1-Phenyl-1,3-diphenylsulfonhexan-5-on (Diphenylsulfonphenylbutylmethylketon) $C_{24}H_{24}O_5S_2$ 1685.
1-Phenyl-1,3-dibenzylsulfonhexan-5-on (Dibenzylsulfonphenylbutylmethylketon) $C_{26}H_{28}O_5S_2$ 1685.
1-Phenyl-1-äthylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (Äthylsulfonbenzylpinakolin) $C_{15}H_{22}O_3S$ 1685.
1-Phenyl-1-thiophenyl-4-dimethylpentan-3-on (Thiophenylbenzylpinakolin) $C_{19}H_{22}O_2S$ 1685.
1-Phenyl-1-phenylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (Phenylsulfonbenzylpinakolin) $C_{19}H_{22}O_3S$ 1685.
1-Phenyl-1-thiobenzyl-4-dimethylpentan-3-on (Thiobenzylbenzylpinakolin) $C_{20}H_{24}OS$ 1685.
1-Phenyl-1-benzylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (Benzylsulfonbenzylpinakolin) $C_{20}H_{24}O_3S$ 1685.
Meconinmethyläthylketon $C_{14}H_{16}O_5$ 1651.
Meconinmethyläthylketoxim $C_{14}H_{17}O_5N$ 1652.
α-Bromisobutyl-p-tolylketon $C_{12}H_{15}OBr$ 1284.
Isobutylacetophenon 1085.
p-Acetothymol $C_6H_2(COCH_3)(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ 1444.
Propionylmesitylen 1276.
Meconinmethylpropylketon $C_{15}H_{18}O_5$ 1651.
Meconinmethylpropylketoxim $C_{15}H_{19}O_5N$ 1652.
Isobutyrylmesitylen $C_{13}H_{18}O$ 1275.
Meconinmethylisopropylketon $C_{15}H_{18}O_5$ 1652.
Meconinmethylisopropylketoxim $C_{15}H_{19}O_5N$ 1652.
α-Cuminylbutanon $C_{14}H_{20}O$ 1112.
Dibrom-α-cuminalbutanon $C_{14}H_{18}OBr_2$ 1112.
γ-Cuminylbutanon $C_{14}H_{20}O$ 1112.
Isovalerylmesitylen $C_{14}H_{20}O$ 1277.
Heptomesitylen $C_{16}H_{24}O$ 1277.
Undecylphenylketon 1648.
Pentadecylphenylketon 1648.

Ketone $C_nH_{2n-10}O$.

Additionsverbb. der ungesättigten Ketone 1646.
β-Hydrindon 1345.
Tetrachlorketohydrinden $C_9H_4Cl_4O$ 1471.
β-Methylhydrindon $C_{10}H_{10}O$ 1346.
Benzylidenaceton 803, 805, 1349.
Benzalacetonsemicarbazon 2067.
Benzylidenacetonhydrosulfosäure ($C_{10}H_{12}O_4S$) 803.
Benzalaceton. Additionsprodukt von p-Toluolsulfinsäure $C_{17}H_{18}SO_3$ 1349.
Brombenzylidenaceton $C_{10}H_9OBr$ 1676.
Benzalacetonjodchlorid $C_{10}H_{10}OClJ$ 817.
m-Nitrobenzalisonitroaceton $C_{10}H_8N_2O_4$ 1111.
Oxim des m-Nitrobenzalisonitrosoacetons $C_{10}H_9O_4N_3$ 1111.
2-Nitro-4-chlorzimtsäureketon $C_{10}H_8O_3NCl$ 1618.
2-Nitro-4-bromzimtsäureketon $C_{10}H_8O_3NBr$ 1618.
o-Oxybenzalacetonsemicarbazon 2067.
p-Methoxybenzolacetoxim (Anisalacetoxim) 1111.

p-Methoxybenzalacetonhydrosulfosaures Ba $C_{22}H_{26}O_{10}S_2Ba + 2H_2O$ 804.
Äthylester des Benzoylacetylmethans $C_{12}H_{14}O_2$ 1672.
Piperonylidenaceton 804.
Piperonylidenacetonhydrosulfosaures Na $C_{11}H_{11}O_6SNa + 2H_2O$ 804.
2, 4, 5-Trimethoxybenzalaceton (Methyl-2, 4, 5-trimethoxycinnamylketon) $C_6H_2(OCH_3)_3.CH:CH.CO.CH_3$ 1481.
α-Äthoxy-ω-propionylstyrol $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH.CO.C_2H_5$ 1671.
α-Guajakoxy-ω-propionylstyrol $C_6H_5.C(OC_6H_4OCH_3):CH.CO.C_2H_5$ 1671.
5-Methyl-2-oxybenzalaceton 2067.
5-Methyl-2-oxybenzalazin 2067.
1-Phenyl-1, 1, 4-triäthylsulfonpentan (Allylacetophenontriäthylsulfon) $C_{17}H_{28}O_6S_3$ 1685.
1-Phenyl-1, 1, 4-tribenzylsulfonpentan (Allylacetophenontribenzylsulfon) $C_{32}H_{34}O_6S_3$ 1685.
Methylhydrindenketon $C_{11}H_{12}O$ 964.
α-Äthoxy-ω-butyrylstyrol $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH.CO.C_3H_7$ 1670.
α-Phenoxy-ω-butyrylstyrol $C_6H_5.C(OC_6H_5):CH.CO.C_3H_7$ 1671.
Äthyleugenylbromäthylketon 1890.
1-Methyl-3-phenylcyklohexen-(3)-on-5 803.
Methylphenylcyklohexenonhydrosulfosäure. Ba-Salz $C_{26}H_{30}O_8S_2Ba$ 803.
Cuminalisonitrosoaceton $C_{13}H_{15}NO_2$. Semicarbazon $C_{14}H_{18}N_4O_2$ 1111.
α-Cuminalbutanon $C_{14}H_{18}O$. Phenylhydrazon $C_{20}H_{24}N_2$ 1112.
γ-Cuminalbutanon $C_{14}H_{18}O$. Semicarbazon $C_{15}H_{21}N_3O$ 1112.
2, 4, 5-Trimethoxybenzalmethylnonylketon $C_6H_2(OCH_3)_3.CH:CH.CO.C_9H_{19}$ 1481.

Ketone $C_nH_{2n-12}O$ und $C_nH_{2n-14}O$.

Propionylphenylacetylen $C_{11}H_{10}O$ 1671.
Cinnamylidenacetonhydrosulfosaures K $C_{12}H_{13}O_4SK$ 804.
Cinnamylidenacetonhydrosulfosaures Ba $C_{24}H_{26}O_8S_2Ba + 8HO_2$ 804.
Hexahydroanthracenketon $C_{14}H_{14}O$ 1268.
Chrysoketon $C_{17}H_{20}O$ 2008.

Ketone $C_nH_{2n-16}O$.

Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ 45, 1258, 1293, 1329, 1429, 1517, 1652, 1658.
Benzophenonoxim 1652, 1675.
Diphenylketazin 1946.
Benzophenonsemicarbazon $C_{14}H_{13}N_3$ 2067.
Benzophenonbenzhydrazid $C_{20}H_{16}ON_2$ 1945.
Benzophenon-o-amidobenzhydrazid 1548.
Diisobutyloxyddiphenylmethan 1329.
Diisopropyloxyddiphenylmethan 1329.
Diisoamyloxyddiphenylmethan 1329.
Dibenzoxydiphenylmethan 1329.
Diphenylmethylenäther des Brenzkatechins $C_{19}H_{14}O_2$ 1497, 1498.
p-Dichlorbenzophenon $C_{13}H_8Cl_2O$ 1652.
4, 3′-Dibrombenzophenon 1654.
4-Jodbenzophenon 1290.
4-Nitro-p′-chlorbenzophenon $C_{13}H_8NO_3Cl$ 1329.
p-Nitro-p′-brombenzophenon $C_{13}H_8NO_3Br$ 1329.
4, 4′-Dichlor-5, 5′-dinitrobenzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Cl_2$ 1652.
3, 3′-Dibromdinitrobenzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Br_2$ 1654.
4, 3′-Dibromdinitrobenzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Br_2$ 1654.
3, 3′, 5-Trinitro-4, 4′-dichlorbenzophenon $C_{13}H_5O_7N_3Cl_2$ 1653.
Tetranitrodichlorbenzophenon $C_{13}H_4O_9N_4Cl_2$ 1653.
Acetyl-o-chloraminobenzophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl$ 1650.
Acetyl-p-chloraminobenzophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl$ 1650.
Dibenzoylaminobenzophenon 1683.
3-Chlor-p-aminobenzophenon $C_{13}H_{10}ONCl$ 1650.
3-Chlor-p-acetylchloraminobenzophenon $C_{15}H_{11}O_2NCl_2$ 1650.
3-Chlor-p-propionylchloraminobenzophenon $C_{16}H_{13}O_2NCl_2$ 1650.
3-Chlor-p-benzoylaminobenzophenon $C_{20}H_{14}O_2ClN$ 1650.
3-Chlor-p-benzoylchloraminobenzophenon $C_{20}H_{13}O_2NCl_2$ 1650.
5-Chlor-o-amidobenzophenon $C_{13}H_{10}OClN$ 1650.
5-Chlor-o-acetylaminobenzophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl$ 1650.
5-Chlor-o-acetylchloraminobenzophenon $C_{15}H_{11}O_2NCl_2$ 1650.
3, 5-Dichlor-p-aminobenzophenon $C_{13}H_9OCl_2N$ 1651.
3, 5-Dichlor-p-acetylaminobenzophenon $C_{15}H_{11}O_2NCl_2$ 1650.
3, 5-Dichlor-p-acetylchloraminobenzophenon $C_{15}H_{10}O_2NCl_3$ 1651.
Dimethyldiamidobenzophenon $C_{15}H_{16}ON_2$ 1489.
Dimethyldicyandiamidobenzophenon $C_{17}H_{14}ON_4$ 1489.
Nitroaminobenzophenon 1654.

3-Brom-3'-aminodinitrobenzophenon $C_{13}H_8O_5N_3Br$ 1654.
4-Amino-3'-bromdinitrobenzophenon $C_{13}H_8N_3O_5Br$ 1654.
4, 4'-Diamino-5,5-dinitrobenzophenon $C_{13}H_{10}O_5N_4$ 1653.
Dimethyldiaminodinitrobenzophenon $C_{15}H_{14}O_5N_4$ 1653.
Tetramethyldiamidodinitrobenzophenon $C_{17}H_{18}O_5N_4$ 1653.
4, 4'-Dianilido-5, 5'-dinitrobenzophenon $C_{25}H_{18}O_5N_4$ 1653.
4, 4'-Diamino-3, 3', 5, 5'-tetranitrobenzophenon $C_{13}H_8O_9N_6$ 1653.
Tetramethyl-4,4'-diamido-3,3', 5, 5'-tetranitrobenzophenon $C_{17}H_{16}O_9N_6$ 1653.
4, 4'-Dianilido-3, 3', 5, 5'-tetranitrobenzophenon $C_{25}H_{16}O_9N_6$ 1653.
4, 4'-Dianilido-5, 5'-diamidobenzophenon $C_{25}H_{22}ON_4$ 1653.
4, 4', 5, 5'-Tetraminobenzophenon $C_{13}H_{14}ON_4$ 1653.
Auramin 1507.
Anisylphenylketon $C_{14}H_{12}O_2$ 1450.
Dimethyläther des p-Dioxybenzophenons $C_{15}H_{14}O_3$ 1434.
Dioxydinitrobenzophenon $C_{13}H_8O_7N_2$ 1653.
Methyläther vom Dinitrodioxybenzophenon $C_{15}H_{12}O_7N_2$ 1653.
4, 4'-Dioxy-3, 3', 5, 5'-tetranitrobenzophenon $C_{13}H_6O_{11}N_4$ 1653.
Kalisalz der Dimethylamidooxybenzophenonmonosulfosäure $KSO_3 . C_6H_4 . CO . C_6H_3(OH)N(CH_3)_2$ 1504.
m-Tolylphenylketon 1491.
Benzoylaminomethylbenzophenone 1654.
Benzoyl-2-amido-3-methylbenzophenon $C_{21}H_{17}O_2N$ 1655.
2-Aminc-3-methylbenzophenon $C_{14}H_{13}ON$ 1655.
Acetyl-2-amino-3-methylbenzophenon $C_{16}H_{15}O_2N$ 1655.
Acetyl-2-chloramino-5-methylbenzophenon $C_{16}H_{14}O_2NCl$ 1655.
Propionyl-2-amino-5-methylbenzophenon $C_{17}H_{17}O_2N$ 1655.
Benzoyl-2-amino-5-methylbenzophenon $C_{21}H_{17}O_2N$ 1655.
Methyl-2-benzoyl-4-methylphenylcarbamat $C_{16}H_{15}O_3N$ 1655.
Äthyl-2-benzoyl-4-methylphenylcarbamat $C_{17}H_{17}O_3N$ 1655.
Benzoyl-4-amino-5-methylbenzophenon $C_{21}H_{17}O_2N$ 1654.
4-Amino-3-methylbenzophenon $C_{14}H_{13}ON$ 1654.
Acetyl-4-amino-3-methylbenzophenon $C_{16}H_{15}O_2N$ 1654.
Acetyl-4-chloramino-3-methylbenzophenon $C_{16}H_{14}O_2NCl$ 1654.
Propionyl-4-amino-3-methylbenzophenon $C_{17}H_{17}O_2N$ 1654.
Benzoyl-4-amino-3-methylbenzophenon $C_{21}H_{17}O_2N$ 1654.
Methyl-4-benzoyl-2-methylphenylcarbamat $C_{16}H_{14}O_3N$ 1654.
Äthyl-4-benzoyl-2-methylphenylcarbamat $C_{17}H_{17}O_3N$ 1655.
p-Nitrobenzalacetophenondibromid $C_{15}H_{11}O_3NBr_2$ 1678.
Dibenzylketon 1656, 1657, 1658.
Diisonitrosodibenzylketon $C_{15}H_{12}O_3N_2$ 1657.
p-Dinitrodibenzylketon $C_{15}H_{12}O_5N_2$ 1658.
Oxim des Dinitrodibenzylketons $C_{15}H_{13}O_5N_3$ 1658.
Benzoyl-2-phenylpropan $C_{16}H_{16}O$ 1110.
Desoxybenzoinoxim 1674.
Isodesoxybenzoinpinakon 1656.
Benzoin 323, 1655.
α-Benzoinoxim 1675.
β-Benzoinoxim 1675.
Benzoylbenzoinoxim $C_{21}H_{17}NO_3$ 1360.
Benzoinoximbenzoat $C_{21}H_{17}NO_3$ 1360.
Äthylbenzoin 1656.
Äthyldibenzoin 1656.
Tribromdibenzylaceton $C_{17}H_{15}OBr_3$ 1666.
as-Di-p-nitrobenzylaceton $C_{17}H_{16}N_2O_5$ 1606.
s-Di-p-nitrobenzylaceton $C_{17}H_{16}N_2O_5$ 1606.
Diphenylpentanon $C_{17}H_{18}O$ 1659.
1-Benzylsulfon-1, 3-diphenyl-2-methylpropan-3-on (Benzylsulfonbenzylpropiophenon) $C_{23}H_{22}O_3S$ 1685.
1, 5-Diphenyl-1, 5-diäthylsulfon-2, 4-dimethylpentan-3-on (Diäthylsulfondibenzyldiäthylketon) $C_{23}H_{30}O_5S_2$ 1685.
1, 5-Diphenyl-1, 5-dibenzylsulfon-2, 4-dimethylpentan-3-on (Dibenzylsulfondibenzyldiäthylketon) $C_{33}H_{34}O_5S_2$ 1685.
1, 3-Äthyldisulfon-1, 5-diphenylpentan-5-on (Diäthylsulfonphenylbutylphenylketon) $C_{21}H_{26}O_5S_2$ 1685.
1, 3-Dithiophenyl-1, 5-diphenylpentan-5-on (Dithiophenylphenylbutylphenylketon) $C_{29}H_{26}OS_2$ 1685.
1, 3-Dibenzylsulfon-1, 5-diphenylpentan-5-on (Dibenzylsulfonphenylbutylphenylketon) $C_{31}H_{30}O_5S_2$ 1685.

Ketone $C_nH_{2n-18}O$.

Diphenylenketon (Fluorenon) $C_{17}H_8O$ 1298, 1658.
β-Dibromfluorenon 1331.
Anthranoldijodid $C_{14}H_{10}OS_2$ 1660.
Nitroanthron $C_{14}H_9NO_3$ 1346, 1347.

Nitrosohydranthron 1347.
Nitronitrosoanthron 1347.
Bromnitroanthrondimethylacetat 1347.
Benzylidenacetophenon 804, 1349, 1660.
Dimol. Benzylidenacetophenon $C_{30}H_{24}O_2$ 1658.
Additionsprod. von Benzalacetophenon an p-Toluolsulfinsäure $C_{22}H_{20}SO_3$ 1349.
Benzylidenacetophenonhydrosulfosaures K $C_{15}H_{12}O_4SK + 2^1/_2 H_2O$ 804.
Brombenzylidenacetophenon 1662.
p-Nitrobenzalacetophenon $C_{15}H_{11}O_3N$ 1678.
m-Nitrobenzyliden-s-dinitroacetophenon $(NO_2)_2 . C_{15}H_9O . NO_2$ 1595.
Aminobenzylidenacetophenon $C_{15}H_{13}ON$ 1662, 1673.
Chlorhydrat des ω-Benzal-p-aminoacetophenons $C_{15}H_{14}ONCl$ 1649.
Anilinbenzoylstyren $C_{21}H_{17}ON$ 1663.
2′-Oxy-5′-acetaminobenzalacetophenon $C_{17}H_{15}O_3N$ 1663.
2′-Oxy-4′-methoxychalkon 1960.
2′-Oxy-4′, 2-dimethoxychalkon $C_{17}H_{16}O_4$ 1963.
2′-Oxy-4′, 3-dimethoxychalkon $C_{17}H_{16}O_4$ 1963.
2′-Oxy-4′, 6′-dimethoxychalkon 1958, 1960.
Buteïn (Tetraoxybenzylidenacetophenon) $C_{15}H_{12}O_5$ 1799.
Triacetylbuteïn $C_{15}H_9O_5(CO . CH_3)_3$ 1799.
Buteïntrimethyläther $C_{15}H_9O_2(OCH_3)_3$ 1799.
2′-Oxy-3′, 4′, 2-trimethoxychalkon $C_{18}H_{18}O_5$ 1964.
2-Oxy-3′, 4′, 3-trimethoxychalkon $C_{18}H_{18}O_5$ 1965.
2′-Oxy-4′, 6′, 4-trimethoxychalkon $C_{18}H_{18}O_5$ 1958, 1966.
2′-Oxy-4′-äthoxy-3,4-dimethoxychalkon 1965.
2′-Oxy-4′, 6′, 2,4-tetramethoxychalkon $C_{19}H_{20}O_6$ 1958.
2-Oxy-4′, 6′, 3,4-tetramethoxychalkon $C_{19}H_{20}O_6$ 1958.
2′-Oxy-4′, 6′, 3,4-tetramethoxychalkon 1967.
ω-p-Nitrobenzoyl-a-chlorstyrol $C_{15}H_{10}O_3NCl$ 1678.
Nitroäthylanthron $C_{16}H_{13}NO_3$ 1347.
Nitroäthylanthron 1347.
Benzolpropiophenon $C_{16}H_{14}O$ 2072.
Dypnon (Diphenyl-1-methyl-propenon-3) $C_{16}H_{14}O$ 1110, 1647, 1663, 1664, 2072.
Syn-Dypnonoxim $C_{16}H_{15}ON$ 1663.
Acetylverb. des Syn-Dypnonoxims $C_{18}H_{17}O_2N$ 1663.
Antidypnonoxim $C_{16}H_{15}ON$ 1663.
Dypnonhydroxylamin $C_{16}H_{17}NO_2$ 1110.
Benzyl-o-oxystyrylketon (Chalmon) $C_{16}H_{14}O_2$ 1957.
Benzalbutyrophenon $C_{17}H_{16}O$ 2072.
α-Benzylidenbenzylaceton $C_{17}H_{16}O$ 1110.
Diphenylcyklopentanon 1637.
Diphenyltetrabromcyklopentanon $C_{17}H_{12}OBr_4$ 1637.
4, 5-Diphenyl-1, 3-dimethylcyklopentanon-2 $C_{19}H_{20}O$ 1637.
Diphenyldimethyldibromcyklopentanon $C_{19}H_{18}OBr_2$ 1637.
Diphenyldimethyltetrabromcyklopentanon 1637.

Ketone $C_nH_{2n-20}O$.

Methoxybenzoylphenylacetylen $C_{16}H_{12}O_2$ 1662.
Dibenzalaceton 1263, 1349, 1493, 1494, 1665, 1667.
Monohydrochlorid vom Dibenzalaceton 1666.
Rotes Dibenzalacetonbishydrochlorid 1666.
Orangefarbenes Bishydrochlorid $C_{17}H_{14}O . HCl . HCl$ 1666.
Dibenzalacetonmonohydrobromid $C_{17}H_{14}O . HBr$ 1666.
Dibenzalacetonbishydrobromid $C_{17}H_{14}O . 2HBr$ 1666.
Additionsprod. von Dibenzalaceton und Quecksilberchlorid $(C_{17}H_{14}O . HgCl_2 + C_4H_{10}OHgCl_2)$ 1665.
Additionsprod. von Dibenzalaceton an p-Toluolsulfinsäure $C_{24}H_{22}SO_3$ 1349.
Dibenzylidenacetonbishydrosulfosaures K, $C_{17}H_{16}O_7S_2K_2 + 3^1/_2 H_2O$ 804.
α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxim 1668.
Benzoylverb. des Dibenzalacetonhydroxylaminooxims $C_{17}H_{17}N_2 . COC_6H_5$ 1669.
Anisalbenzalaceton 1667.
Dipiperonylidenacetonbishydrosulfosaures K, $C_{19}H_{14}O_{11}S_2K_2 + 2^1/_2 H_2O$ 804.
Dipiperonylidenacetonbishydrosulfosaures Ba, $C_{19}H_{14}O_{11}S_2Ba$ 804.
Cinnamylidenacetophenon $C_{17}H_{14}O$ 1263, 1646.
Cinnamylidenacetophenon, Additionsprod. von p-Toluolsulfinsäure $C_{24}H_{22}SO_3$ 1349.
Cinnamylidenacetophenonhydrosulfosaures K $C_{17}H_{15}O_4SK$ 804.
Ketoenol von Diphenylcyklopentan $C_{17}H_{14}O_2$ 1665.
Anhydracetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2$ 1665.
Dimethylanhydracetonbenzil 1637.
Dibenzaldiäthylketon $C_{19}H_{18}O$ 981. 1637.

4, 5-Diphenyl-1, 3-dimethylcyklopenten-4-on-2 $C_{19}H_{18}O$ 1637, 1638.
4, 5-Diphenyl-1, 3-dimethylcyklopenten-5-on-2 $C_{19}H_{18}O$ 1637.
Oxim vom 4,5-Diphenyl-1,3-dimethylcyklopenten-5-on-2 $C_{19}H_{19}ON$ 1638.
Dibromid des 4-5-diphenyl-1,3-dimethylcyklopenten-5-on-2 $C_{19}H_{18}OBr_2$ 1638.
Dicumylidenacetonbishydrosulfosaures K, $C_{23}H_{28}O_7S_2K_2 + 3 H_2O$ 804.
Dicumylidenacetonbishydrosulfosaures Ba, $C_{23}H_{28}O_7S_2Ba + 3 H_2O$ 804.

Ketone $C_nH_{2n-22}O$.

Phenyl-a-naphtylketon $C_{17}H_{12}O$ 2074.
Oxim des β-Benzoylnaphtalins 1300.
Benzalcinnamylidenaceton $C_{19}H_{16}O$ 817, 1646.
Cinnamylidenbenzylidenacetonbishydrosulfosaures K, $C_{19}H_{18}O_7S_2K_2 + 3 H_2O$ 804.
Dibenzalcyklopentanon 981, 1264.
Dibenzalcyklohexanon 981.

Ketone $C_nH_{2n-24}O$.

Benzoylacenaphten $C_{19}H_{14}O$ 1669.
Benzoylacenaphtenoxim $C_{19}H_{15}ON$ 1669.
Pikrat des Benzoylacenaphtens $C_{19}H_{14}O . C_6H_3N_3O_4$ 1669.
Phenylbenzoin $C_{20}H_{16}O_2$ 2073.
1, 2, 3-Triphenyl-1-thioäthylpropan-3-on (Thioäthylbenzyldesoxybenzoin) $C_{23}H_{22}OS$ 1684.
1, 2, 3-Triphenyl-1-äthylsulfonpropan-3-on (Äthylsulfonbenzyldesoxybenzoin) $C_{23}H_{22}O_3S$ 1684.
1, 2, 3-Triphenyl-1-thiobenzylpropan-3-on (Thiobenzylbenzyldesoxybenzoin) $C_{28}H_{24}OS$ 1684.
1, 2, 3-Triphenyl-1-benzylsulfonpropan-3-on (Benzylsulfonbenzyldesoxybenzoin) $C_{28}H_{24}O_3S$ 1684.
ββ-Diphenylpropiophenon $C_{21}H_{18}O$ 2071, 2072.
Bromdiphenylpropiophenon $C_{21}H_{17}BrO$ 2072.
Dicinnamylidenaceton $C_{21}H_{18}O$ 1646.
Diphenylphenacylbarbinol $C_{21}H_{18}O_2$ 2071.
ββ-Diphenylbutyrophenon $C_{22}H_{20}O$ 2072.
Diphenylisobutyrophenon $C_{22}H_{20}O$ 2072.

Ketone $C_nH_{2n-26}O$.

Benzoylfluoren $C_{20}H_{14}O$ 1669.
2-Benzoylfluoren 1670.
Phenylanthronchlorid $C_{20}H_{13}OCl$ 1660.
Phenylanthronbromid $C_{20}H_{13}OBr$ 1660.
Phenylanthron-p-toluidid $C_{27}H_{21}ON$ 1660.
Jodwasserstoffsaures Phenylanthranolperjodid $C_{40}H_{30}O_2J_5$ 1660.
Tetramethyldiamidophenyloxanthranol 1659.

Höhere Ketone.

Triphenylcyklohexenon $C_{24}H_{20}O$ 1657.
3, 4-Diphenyl-5-cumyl-4-oxy-Δ_2-keto-R-hexen $C_{27}H_{26}O_2$ 1640.
3, 4-Diphenyl-5-anisyl-4-oxy-Δ_2-keto-R-hexen 1641.
3, 4-Dicumyl-5-phenyl-4-oxy-Δ_2-keto-R-hexen 1641.
3, 4-Dianisyl-5-phenyl-4-oxy-Δ_2-keto-R-hexen 1641.
3, 4-Diphenyl-5-piperyl-4-oxy-Δ_2-keto-R-hexen 1641.
Benzoylphenanthrene . $C_{14}H_9CO . C_6H_5$ 1669.
Benzoylanthracene 1669.
Benzoylreten 1669.
α-Naphtylbenzoin $C_{24}H_{18}O_2$ 2073.
s-Diphenyldi-p-tolylpinakon $C_{28}H_{26}O_2$ 2073.
β-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ 2071.
Tetra-p-nitrobenzylaceton $C_{31}H_{26}N_4O_9$ 1606.
Diphenylanthron $C_{26}H_{18}O$ 1269.
Benzoylphenylfluoren $C_{26}H_{18}O$ 1297, 1298.
α-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ 1647, 1664.
α-Dehydroisodypnopinakolin $C_{32}H_{24}O$ 1647.
Homodypnopinakolin 1664.
Diphenylendiphenylpinakolin 1297.

Diketone.

Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$.

Diketohexamethylen 1670.
Diketotrihydroxyhexahydrobenzol $C_6H_8O_5$ 1430.
Acetat des 8-Oxyterpan-2-on-6-yl-acetessigesters $C_{18}H_{28}O_6$ 1642.
Dihydrocarvonylacetessigester (Δ_8-Terpen-2-on-6-ylacetessigester) $C_{16}H_{24}O_4$ 1642.
Dibromdinitro-2, 3-diketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_4N_2Br_2O_6$ 1471.

Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$.

Diacetoresorcin $C_6H_2(CO . CH_3)_2(OH)_2$ 1444.
2, 4, 6-Trimethoxyacetylacetophenon $C_{13}H_{16}O_5$ 1957.
Propionylacetophenon, $C_6H_5CO . CH_2 . COC_2H_5$ 1671.
Butyrylacetophenon, $C_6H_5 . CO . CH_2CO . C_3H_7$ 1671.

Benzoylaceton 1192.
Bisnitrosobenzoylaceton $C_{20}H_{18}O_6N_2$ 1677.
s-Dinitrobenzoylaceton $(NO_2)_2C_{10}H_8O_2$ 1595.
Dicyanbenzoylaceton $C_{12}H_{10}N_2O_2$ 1192.
2,4-Diäthoxybenzoylaceton, $(C_2H_5O)_2C_6H_3CO.CH_2.CO.CH_3$ 1969.
Benzylacetylaceton $C_{12}H_{14}O_2$ 1110.
Cyanbenzylacetylaceton, $C_{13}H_{13}O_2N$ 1643.
Acetylphenylpropionamid, $C_{11}H_{13}O_2N$ 1643.
β-m-Chloranilinbenzylacetylaceton, $C_{18}H_{18}O_2NCl$ 1671.
β-p-Chloranilinbenzylacetylaceton $C_{18}H_{18}O_2NCl$ 1671.
β-p-Toluidinbenzylacetylaceton $C_{19}H_{21}O_2N$ 1671.
β β-Naphtylaminbenzylacetylaceton $C_{22}H_{21}O_2N$ 1671.

Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$ und $C_nH_{2n-14}O_2$.

Diketohydrinden 1671.
Benzalmethylglyoxalketoxim $C_{10}H_9NO_2$ 1107, 1111.
Nitrosatbenzalmethylglyoximhyperoxyd $C_{10}H_9O_5N_3$ 1111.
Anisalmethylglyoximhyperoxyd $C_{12}H_{17}ON$ 1111.
Benzylidenacetylaceton $C_{12}H_{12}O_2$ 1671, 1673, 1676.
Dimethylaminobenzalacetylaceton $C_{14}H_{17}O_2N$ 1623.
Salicylidenacetylaceton $C_{12}H_{12}O_3$ 1628.
Oxim des Salicylidenacetylacetons $C_{12}H_{13}O_3N$ 1628.
Vanillylidenacetylaceton $C_{13}H_{14}O_4$ 1634.
Cinnamylidenacetylaceton $C_{14}H_{14}O_2$ 1624, 1673.
Piperonylenacetylaceton $C_{15}H_{14}O_4$ 1636.
Tetrachlor-2,3-diketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2.{}^1/_2H_2O$ 1470.
Dinitrodichlor-2,3-diketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_2N_2O_6$ 1470.

Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$.

Benzil 1293, 1665, 1674.
α-Benzilmonoxim 1674.
γ-Benzilmonoxim 1674.
Benzildibenzoylosazon $C_{28}H_{22}O_2N_4$ 1945.
Äthyläther vom Dibenzoylmethan $C_{17}H_{16}O_2$ 1675.
Bisnitrosodibenzoylmethan $C_{30}H_{22}O_6N_2$ 1676.
p-Nitrodibenzoylmethan $C_{15}H_{11}O_4N$ 1677, 1678.
Äthyläther des p-Nitrodibenzoylmethans $C_{17}H_{15}O_4N$ 1676.
Acetal des p-Nitrodibenzoylmethans $C_{17}H_{17}O_5N$ 1678.
Anilinodibenzoylmethan $C_{21}H_{17}O_2N$ 1677.
Dibenzoyldiazomethan $C_{15}H_{10}O_2N_2$ 1677.
Bisnitroso-p-anisoylbenzoylmethan $C_{32}H_{26}O_8N_2$ 1677.
β-Oxy-naphtylidenacetylaceton $C_{16}H_{14}O_3$ 1632.
Tetramethyltrioxyfluoron $C_{17}H_{16}O_5$ 1678.
HCl-Verb. vom Tetramethyltrioxyfluoron 1678.
H_2SO_4-Verb. vom Tetramethyltrioxyfluoron $C_{17}H_{16}O_5.H_2SO_4$ 1678.
Dianisyl-4,5-octadiën $C_{22}H_{26}O_4$, Diphenylhydrazon $C_{34}H_{38}N_4O_2$ 1110.
4,5-Di-γ-cuminyl-3,6-dimethyloctadiën-2,7 $C_{28}H_{38}O_2$ 1112.
5,6-Dicumenyloctadion-5,8 $C_{28}H_{38}O_2$ 1112.

Diketone $C_nH_{2n-20}O_2$ bis $C_nH_{2n-34}O_2$.

Dimethylaminobenzalbenzoylaceton $C_{19}H_{19}O_2N$ 1623.
α-Benzoyl-β-trimethacetylstyrol $C_{20}H_{20}O_2$ 168.
Phtalidylbenzoylaceton $C_{18}H_{14}O_4$ 1680.
Phtalylbenzoylaceton $C_{18}O_{12}O_4$ 1679, 1680.
Phtalylbenzoylacetondioxim $C_{18}H_{14}O_4N_2$ 1680.
Phtalylbenzoylacetondissemicarbazol $C_{20}H_{18}O_4N_6$ 1680.
Benzoylacetonbenzoyl-o-carbonsäure (as-o-Carboxybenzylbenzoylaceton) $C_{18}H_{16}O_4$ 1680.
1-Acetylamino-2,4-dibenzoylbenzol $C_{22}H_{17}O_3N$ 1683.
1-Benzoylamino-2,4-dibenzoylbenzol $C_{27}H_{19}O_3N$ 1683.
Toluyl-4-fluorenon $C_{21}H_{14}O_2$ 1683.
Anisoyl-4-fluorenon $C_{21}H_{14}O_3$ 1684.
o-Dibenzoyldiphenyl $C_{26}H_{18}O_2$ 1297, 129[illegible].
4,4'-Dibenzoyldiphenyl $C_{26}H_{18}O_2$ 129[illegible].

Triketone und Tetraketone.

Oxim des 1-Keto-5-methyl-3-(m-methoxy-p-oxyphenyl)-2,4-diacetyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzols $C_{18}H_{21}O_5N$ 1634.
c-Acetyldiketohydrinden $C_{11}H_8O_3$ 1463, 1684.
Benzoylmethylglyoximperoxyd $C_{10}H_8N_2O_3$ 1111.
Oximidobenzoylmethylglyoximperoxyd $C_{10}H_9N_3O_3$. Na-Salz $C_{10}H_8N_3O_3Na$ 1110.
Oximidobenzoyldimethylglyoximhyperoxyd $C_{11}H_{11}O_3N_3$ 1111.
p-Nitrobenzoylmethylglyoximperoxyd $C_{10}H_7N_3O_5$ 1111.

Oximidoanisoylmethylglyoximhyperoxyd $C_{11}H_{11}O_4N_3$ 1111.
Oximidocuminoylmethylglyoximhyperoxyd $C_{13}H_{15}O_3N_3$ 1111.
Phtalylacetylaceton $C_{13}H_{16}O_4$ 1684.
Phtalylacetonylen (Acetonylenphtalid) 1684.
Dibenzoylaceton 45.
Diphenyltriketon $C_{15}H_{10}O_3$ 1677.
Hydrat von Diphenyltriketon $C_{15}H_{12}O_4$ 1676.
p-Nitrodiphenyltriketon $C_{15}H_9O_5N$ 1677.
Anisylphenyltriketon $C_{16}H_{12}O_4$ 1677.
Vanillylidenbisacetylaceton $C_{18}H_{22}O_6$ 1634.
Benzylidenbisacetylaceton $C_{17}H_{20}O_4$ 1672.

Chinone.

Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$.

o-Chinone 1475.
Tetrabrom-o-chinon 1686, 1687.
Chinon 1424, 1686, 1688, 1689, 1691.
Chinonhydrazone 2042.
Chinoncarbaminsäurehydrazon 2042.
Benzochinonphenylcarbaminsäurehydrazon 2042.
Chinonmonosemicarbazone 2042.
Chinondisemicarbazon 2043.
p-Nitrosophenol (Chinonoxim) 1381.
Chinonmonoimin 1689.
Chinonimidderivate 2014.
Chinondiimid $C_6H_6N_2$ 1423, 1424, 1688.
Chinondiimiddichlorhydrat $C_6H_8N_2Cl_2$ 1688.
Indophenol $C_{14}H_{14}ON_2$ 1382.
Phenolblau 1383.
Chinonmonochlorimid 1688.
Chinondichlordiimid 1688.
Trichlorchinon $C_6HO_2Cl_3$ 1435, 1456.
Verb. aus Trichlorchinon und Dimethylanilin $C_6HCl_3O_2 . C_6H_5N(CH_3)_2$ 1381.
Trichlorchinondinitrophenylimid $C_{12}H_4Cl_3N_3O_5$ 1382.
Tetrachlorchinon (Chloranil) $C_6O_2Cl_4$ 1435, 1629, 2015.
Verb. aus Chloranil und Dimethylanilin $C_6Cl_4O_2 . C_6H_5N(CH_3)_2$ 1380.
Benzylidendibromchinon $C_{13}H_8Br_2O, H_2O$ 1446.
Chinonsulfosäure 1687.
Chinonsulfosaures Ammonium 1688.
Chinonsulfosaures Kalium 1688.
Dioxychinone 1692.
Dimethoxychinon $C_8H_8O_4$ 1480.
Dithioäthylchinon $C_{10}H_{12}O_2S_2$ 1691.
Amylmercaptochinon $C_{16}H_{28}O_2S_2$ 1691.
Dithioamylchinon $C_{16}H_{24}O_2S_2$ 1691.
Thiophenolchinone 1689.
3, 6-Dithiophenylchinon $C_8H_{12}O_2S_2$ 1689.
2, 3, 6-Trithiophenylchinon $C_{24}H_{16}O_2S_3$ 1690.
Benzylmercaptochinon $C_{20}H_{20}O_2S_2$ 1691.
Dithiobenzylchinon $C_{20}H_{16}O_2S_2$ 1691.
Chinhydrone 1689.
Toluchinon 1691.
Toluchinonoximäther 2011.
Toluchinonmonimid 1425.
6-Nitrotoluchinon $C_7H_5O_4N$ 1342.
Chlornitrotoluchinon $C_7H_4O_4NCl$ 1342.
6-Nitrotoluchinol $C_7H_7O_4N$ 1342.
Monothiobenzyltoluchinon $C_{14}H_{12}O_2S$ 1691.
Dithiobenzyltoluchinon $C_{21}H_{18}O_2S_2$ 1691.
Dithiophenyltoluchinon $C_{19}H_{14}O_2S_2$ 1691.
Xylochinon 1691.
Bismethylaminoxylochinon $C_{10}H_{14}O_2N_2$ 1692.
Dioxyxylochinon $C_8H_8O_4$ 1692.
1-Propyl-4-methoxy-3, 6-benzochinon $C_{10}H_{12}O_3$ 1470, 1480.
1-Propyl-5-methoxy-3, 6-benzochinon 1483.
Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ 1751, 1774.
Monochlorthymochinon $C_{10}H_{11}ClO_2$ 1751.
Dichlorthymochinon $C_{10}H_{10}Cl_2O_2$ 1751.
Oxythymochinon 1751.
p-Diäthyldioxychinon $C_{10}H_{12}O_2$ 1692.
p-Diäthyldioxychinondiacetat $C_{14}H_{16}O_6$ 1692.
p-Diäthyldioxychinondibenzoat $C_{24}H_{20}O_6$ 1692.
p-Diisopropyldioxychinon $C_{12}H_{16}O_4$ 1692.
p-Diisopropyldioxychinondiacetat $C_{16}H_{20}O_6$ 1692.
Tertiäres p-Dibutylchinon $C_{14}H_{20}O_2$ 1276.
Oxim des tertiären p-Dibutylchinons $C_{14}H_{21}O_2N$ 1276.

Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$ und $C_nH_{2n-18}O_2$.

Acetaminonaphtochinon $C_{12}H_9O_3N$ 1460.
1, 2-Naphtochinonsulfosäure 2160.
Phenylbenzochinon $C_{12}H_8O_2$ 1692.
Phenylbenzchinhydron $C_{24}H_{18}O_4$ 1693.
Benzylchinon $C_{13}H_{10}O_2$ 1670.
Anisylchinon $C_{14}H_{12}O_3$ 1670.
Acenaphtenchinonmonoxim 1675.
Tetrahydroanthrachinon 1268.
Stilbenchinon (Dibenzylidenchinon) $C_{14}H_{10}O_2$ 1473.

Chinone $C_nH_{2n-20}O_2$.

Anthrachinon 1268, 1293, 1294, 1585, 1691, 1693, 1694, 1696, 1698, 1701, 1702.
Phenolanthrachinondimethyläther $C_{28}H_{22}O_3$ 1693.
Triarylidoanthrachinone 1703.
β-Chloranthrachinon 1694.

Dichlorphenolanthrachinonchlorid $C_{20}H_{16}Cl_4$ 1693.
Anthrachinonjodverb. 1660.
β-Jodanthrachinon $C_{14}H_7O_2J$ 1694.
β-Bromanthrachinon $C_{14}H_7O_2Br$ 1694.
β-Nitroanthrachinon $C_{14}H_7O_4N$ 1694, 1697.
1, 5-Dinitroanthrachinon 1346.
Amidoanthrachinon 1701.
N-methylierte Amidoanthrachinone $C_{14}H_2NH.CH_3$ 1701.
α-Amidoanthrachinone 2049.
1, 5-Nitroamidoanthrachinon 1696.
Dibrom-α-amidoanthrachinon $C_{14}H_5O_2(NH_2)Br_2$ 1704.
1, 8-Nitroamidoanthrachinon 1696.
Arylidoamidoanthrachinonderivate 1706.
1, 4-Amido-p-toluido-2-bromanthrachinon 1704.
2-Amidoanthrachinon 1694, 1697.
4-Nitro-2-amidoanthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2$ 1697.
Nitramine aus β-Amidoanthrachinon 1696.
3-Nitro-2-nitraminoanthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3$ 1696.
3-Nitroanthrachinon-2-nitraminsäure $C_{14}H_7O_6N_3$ 1697.
1, 3-Dinitro-2-amidoanthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3$ 1697.
1, 3-Dinitro-2-nitraminoanthrachinon $C_{14}H_6O_8N_4$ 1697.
1, 5-Diamidoanthrachinon 1346, 1698.
1, 5-Monomethyldiamidoanthrachinon 1695.
δ-1, 5-Dimethyldiamidoanthrachinon 1695.
2, 6-Dibrom-1, 5-diamidoanthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Br_2$ 1697, 1698, 1699.
2, 6-Dibrom-1, 5-tetraacetyldiamidoanthrachinon $C_{22}H_{16}O_6N_2Br_2$ 1699.
2, 4, 6, 8-Tetra-brom-1, 5-diamidoanthrachinon $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$ 1698, 1699.
2, 4, 6-8-Tetrabrom-1, 5-tetraacetyldiamidoanthrachinon $C_{22}H_{14}O_6N_2Br_4$ 1699.
2, 4, 6-8-Tetrabrom-1, 5-dinitraminoanthrachinon $C_{14}H_4O_6N_4Br$ 1698.
2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-diaminoanthrachinon $C_{14}H_6O_6N_4Br_2$ 1698, 1700, 1701.
2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon $C_{14}H_4O_{10}N_6Br_2$ 1697, 1700.
Ammoniumsalz des 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinons $C_{14}H_{10}O_{10}N_8Br_2$ 1700.
2, 4, 6, 8-Tetranitro-1, 5-diamidoanthrachinon 1698.
1, 8-Monomethyldiamidoanthrachinon 1695.
2, 3-Diaminoanthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2$ 1699.
1, 2, 3-Triamidoanthrachinon $C_{14}H_{11}O_2N_3$ 1697.
2, 6-Dibrom-1, 4, 5, 8-tetraminoanthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_4Br_2$ 1700.
2, 6-Dibrom-1, 5-diamido-4, 8-dianilidoanthrachinon $C_{26}H_{18}O_2N_4Br_2$ 1700.
2, 6-Dibrom-1, 5-diamido-4, 8-di-p-toluidinoanthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_4Br_2$ 1701.
2, 4, 6, 8-Tetramido-1, 5-dinitramidoanthrachinon $C_{14}H_4O_{14}N_8$ 1698.
Monooxyanthrachinon 1702.
Leukooxyanthrachinon 1702.
Oxymethylanthrachinon 1707.
Phenyläther der Oxyanthrachinone 1695.
β-Oxyanthrachinone 1702.
β-Oxyanthrachinonmethyläther $C_{15}H_{10}O_3$ 1694.
1, 7-Dioxyanthrachinon 1702.
Chinizarinhydrin 1703.
Anthraflavinsäure 1702.
Isoanthraflavinsäure 1702.
Anthrarufin 1695.
Chrysazin 1695.
Anthrachrysondialkyläther 1706.
Rufigallussäurealkyläther 1707.
Tetrabromanthrachryson 1707.
3-Nitro-1-oxyanthrachinon $C_{14}H_7O_5N$ 1697.
4-Nitroalizarin-2-alkyläther 1702.
p-Dinitroanthrarufin 1706.
Dinitroanthrachryson 1707.
3-Amido-1-oxyanthrachinon 1697.
p-Amidooxyanthrachinon 1703.
1, 5-Amidooxyanthrachinon 1703.
1, 8-Amidooxyanthrachinone 1703.
p-Alkylamidooxyanthrachinone 1703.
3-Nitro-1-oxy-2-nitraminoanthrachinon $C_{14}H_7O_7N_3$ 1697.
Diamidoanthrachrysondisulfosäure 1707.
Anthrachinon-α-monosulfosäure 1695, 1696.
1, 5-Nitroanthrachinonsulfonsäure 1695.
Amidosulfonsäuren 1695.
Anthrachinon-β-sulfosäure 1705.
Anthrachinon-2-sulfondichloramid $C_{14}H_7O_2.SO_2.NCl_2$ 1350.
1, 8-Nitroanthrachinonsulfonsäuren 1695.
p-Amidooxyanthrachinonsulfosäuren 1703.
Purpurin-α-sulfosäure 1706.
Anthrachinon-1, 5-disulfosäure 1695.
Anthrachinon-1, 8-disulfosäure 1695.
Anthracenfarbstoffe 1703, 1704, 1705, 1706, 1709.
Schwefelhaltige Anthrachinonfarbstoffe 2015.
Anthrachinongrün 1704.

Ditoluidoanthrachinon (Chinizaringrün) 1703.
1, 5-Di-p-toluidoanthrachinon 1704.
Dihydrodi-p-toluidoanthrachinon 1703.
Chinizarinblau $C_{14}H_6O_2(OH)NHC_7H_7$ 1704.
Alizarinreinblau $C_{21}H_{15}O_5N_2SBr$ 1704.
Pyronin 1693.
Azophenin $C_{30}H_{24}N_4$ 1700.
Indanthren 1709.
Chlorindanthren 1709.
Phenanthrachinon 1293, 1674, 1691, 1709.
Phenanthrenchinonmonoxim 1675.
2-Bromphenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Br$ 1710.
2-Bromphenanthrenchinonmonoimid $C_{14}H_{18}ONBr$ 1710.
3-Bromphenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Br$ 1711.
3-Bromphenanthrenchinonmonooxim $C_{14}H_8O_2NBr$ 1710, 1711.
Phenanthrenchinondibromid $C_{14}H_8O_2Br_2$ 1709, 1710.
2, 7-Dibromphenanthrenchinon $C_{14}H_6O_2Br_2$ 1710, 1711.
2, 7-Dibromphenanthrenchinonmonoimid $C_{14}H_7ONBr_2$ 1711.
2, 7-Dibromphenanthrenchinonmonoxim $C_{14}H_7O_2NBr_2$ 1711.
2-Nitrophenanthrenchinon 1346.
2-Mononitrophenanthrenchinonoxim 1675.
2, 7-Dinitrophenanthrenchinon 1346.
2, 7-Dinitrophenanthrenchinonoxim 1675.
2-Amidophenanthrenchinon 1346.
2, 7-Diamidophenanthrenchinon 1346.
2-Bromphenanthrenchinonmonosulfosäure $C_{14}H_6(Br)(SO_3H)O_2$ 1710.
2-Bromphenanthrenchinondisulfosäure 1710.
2-Bromdiacetylhydrophenanthrenchinon (2-Brom-9, 10-diacetoxyphenanthren) $C_{18}H_{13}O_4Br$ 1710.

Höhere Chinone.

Naphtacenchinon $C_{18}H_{10}O_2$ 1711.
Monochlornaphtacenchinon 1711.
Dimethyldioxyisoäthindiphtalid (Dimethyltetraoxynaphtacenchinon) $C_{20}H_{14}O_6$ 1610.
Chrysochinonoxim 2007.
Naphtanthrachinon 1585.
Retenchinonmonoxim 1675.

Campherarten.

Campher $C_{10}H_{20}O$.

Menthol 1510, 1712, 1713.
Menthylallyläther $C_{10}H_{19}O.CH_2.CH:CH_2$ 145.
Methylendimenthyläther $C_{21}H_{40}O_2$ 1713, 1714.
Menthylcyanacetat $C_{13}H_{21}NO_2$ 1192.
Menthylbromcyanacetat $C_{13}H_{21}O_2NBr$ 1192.
Menthyl-p-bromphenylazocyanacetat $C_{19}H_{24}O_2N_3Br$ 1192.
Menthyl-p-tolylazocyanacetat $C_{20}H_{27}O_2N_3$ 1192.
Acetessigsäurementhylester 960.
Aethylidenbisacetessigsäuredimenthylester $C_{30}H_{50}O_6$ 960.
Propylidenacetessigsäurementhylester $C_{17}H_{28}O_3$ 960.
Propylidenbisacetessigsäuredimenthylester $C_{31}H_{52}O_6$ 960.
n-Butylidenbisacetessigsäuredimenthylester $C_{32}H_{54}O_6$ 960.
Isobutylidenbisacetessigsäuredimenthylester $C_{32}H_{54}O_6$ 960.
Benzylidenacetessigsäurementhylester $C_{21}H_{28}O_3$ 961.
Benzylidenbisacetessigsäuredimenthylester $C_{35}H_{52}O_6$ 961.
Neutraler Mentholester der Oxalsäure 1713.
Saurer Mentholester der Oxalsäure 1713.
Mentholformaldehydverbb. 1713.
3-Mentholformaldehydverbindung $C_{11}H_{22}O_2$ 1713.
Chlormethylmenthyläther $C_{11}H_{21}OCl$ 1713, 1714.
Menthylbromid 1746.
Mentholamin 1747.
l-Menthylamine 1714.
l-Neomenthylamin 1714.
l-Isomenthylamin 1714.
l-Isoneomenthylamin 1714.
l-Menthylamin-d-camphersulfonat 1714.
l-Menthylamin-d-bromcamphersulfonat 1714.
l-Menthylcarbimid $C_{10}H_{19}NCO$ 1715.
Methyl-l-menthylcarbamat $C_{10}H_{19}NHCO_2CH_3$ 1715.
Äthyl-l-menthylcarbamat $C_{10}H_{19}NH.CO_2C_2H_5$ 1715.
Propyl-l-menthylcarbamat $C_{10}H_{19}NH.CO_2.C_3H_7$ 1715.
Di-l-menthylcarbamid $CO(NHC_{10}H_{19})_2$ 1715.
Benzoyl-l-menthylamin 1714.
Orthomenthandion $C_{10}H_{16}O_2$ 1725.
8-Brommenthandion-2, 6 $C_{10}H_{15}O_2Br$ 1113.
Dihydrobenzylidenmenthol $C_{17}H_{24}O$ 1727.
Hydroaminobenzylidenmenthol 1725.
Dihydrobenzylidenmentholamin (α-Aminobenzylmenthol) $C_{17}H_{27}NO$ 1727.
Alkohol $C_{10}H_{20}O$ 1723.
Androl $C_{10}H_{20}O$ 1759.

Thujamentholxanthogensäuremethylester $C_{12}H_{22}OS_2$ 1745.

Campher $C_{10}H_{18}O$.

Borneol 1510, 1568, 1716, 1756, 1765.
Isoborneol 1568, 1756.
Bornylallyläther $C_{10}H_{17}O.CH_2.CH:CH_2$ 145.
Borneolester 1568.
Bornylacetat 1765.
Bornylxanthogensäuremethylester $C_{10}H_{17}O.CS_2CH_3$ 1720.
Bornylxanthogensäureäthylester $C_{10}H_{17}O.CS_2C_2H_5$ 1720.
l-Bornyldixanthogenide $(C_{10}H_{17}O.CSS)_2$ 1720.
Bornylxanthogenamide $C_{10}H_{17}OCS.NH_2$ 1720.
1, 2-Diphenyl-3-bornylimidoxanthide 1721.
Bornylamin $C_{10}H_{17}NH_2$ 1716.
Neobornylaminchlorhydrat 1715.
Bornylaminphosphat 1716.
Formylbornylamin $C_{11}H_{19}ON$ 1716.
Bornylcarbimid (Bornylisocyanat) $C_{10}H_{17}NCO$ 1715, 1716.
Äthylbornylcarbamat $C_{10}H_{17}NH.CO_2C_2H_5$ 1715.
Neobornylcarbimid 1715, 1716.
Äthylneobornylcarbamat 1715.
Dibornylcarbamid $CO(NHC_{10}H_{17})_2$ 1715.
Bornylaminthiocyanat $C_{11}H_{20}N_2$ 1716.
Dibornylthiocarbamid $C_{21}H_{36}N_2S$ 1716.
Bornylaminbornyldithiocarbamat 1716.
Äthyl-5-dibornylcarbamid $C_{23}H_{40}N_2O$ 1716.
s-Bornyl-p-tolylcarbamid $C_{18}H_{26}N_2O$ 1716.
s-Bornyl-α-naphtylcarbamid $C_{21}H_{26}N_2O$ 1716.
Dimethylbornylamin $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2$ 1716.
Trimethylbornylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}N(CH_3)_3OH$ 1716.
Cineol 1723, 1755, 1756, 1757, 1759, 1762, 1767, 1768.
Menthon 1723, 1724, 1727, 1756, 1757.
Alkylmenthone 1726.
Methylmenthon $C_{11}H_{20}O$ 1726.
Äthylmenthon $C_{12}H_{22}O$ 1726.
Propylmenthon 1726.
Isobutylmenthon 1726.
Isoamylmenthon 1727.
Allylmenthon 1727.
Benzylidenmenthon $C_{17}H_{22}O$ 1724, 1725, 1726, 1727.
Hydrochlorbenzylidenmenthon $C_{17}H_{23}OCl$ 1724.
Benzylidenmenthonhydroxylamin $C_{17}H_{25}NO_2$ 1727.
Anisylidenmenthon $C_{18}H_{24}O_2$ 1726.
Piperonylidenmenthon 1726.
o-Monobrommenthon $C_{10}H_{17}BrO$ 1731, 1737.
Bromformylmenthon $C_{11}H_{17}O_2Br$ 1731.
Menthonamin 1747.
Oxymethylenmenthon 1731, 1737.
Benzoyloxymenthon $C_{17}H_{22}O_3$ 1725.
Δ^{6}-Menthendion-2, 6 1112.
$\Delta^{4(8)}$-Menthendion-2, 6 $C_{10}H_{14}O_2$ 1113.
Menthendiondioxim 1113.
Semicarbazon des Menthendions $C_{11}H_{17}N_3O_2$ 1113.
Menthonmonocarbonsäure 1738.
α-Dihydrocarveol 1718.
Dihydrocarvylxanthogenamid $C_{10}H_{17}.OCS.NH_2$ 1718.
Fenchylalkohol $C_{10}H_{17}OH$ 1721.
Fenchyldixanthogenid $(C_{10}H_{17}OCSS)_2$ 1721.
Thujylalkohol 1766.
Thujylderivate 1752.
Haloidanhydride des Thujylalkohols 1752.
Dimethylthujylamin $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2$ 1719.
Trimethylthujylammoniumjodid $C_{10}H_{17}N(CH_3)_3J$ 1719.
Terpineol 1756, 1763.
d-Terpineol 1756.
i-Terpineol $C_{10}H_{18}O$ 1721, 1722.
Terpineolnitrosochlorid $C_{10}H_{18}ONOCl$ 1722.
Campholenol $C_{10}H_{18}O$ 1716.
Campholenoxyd $C_{10}H_{18}O$ 1717.
Campholenolameisensäureester $C_{11}H_{18}O_2$ 1716.
Campholenolessigester $C_{12}H_{20}O_2$ 1717.
Campholenolbuttersäureester 1717.
Methylcampholenol 1717.
Methylcampholenon $C_{11}H_{18}O$ 1717.
Dimethylcampholenol $C_{12}H_{22}O$ 1717.
Dimethylcampholenoxyd 1717.
Essigester des Dimethylcampholenols $C_{14}H_{24}O_2$ 1717.
Oxydimethylcampholenol $C_{12}H_{22}O_2$ 1718.
Dimethylcampholandiol $C_{12}H_{24}O_4$ 1718.
Äthylcampholenon $C_{12}H_{20}O$ 1718.
Essigester des Diäthylcampholenols $C_{16}H_{18}O_2$ 1717.
Alkohole $C_{10}H_{18}O$ 1749, 1755, 1758.
Terpinhydrat 1721, 1722.
Transterpinderivate 1753.

Campher $C_{10}H_{16}O$.

Campher 1510, 1568, 1718, 1730, 1731, 1733, 1737, 1741.
Japancampher 1086.
Campheroxim 1675.
Chlorcampher 95, 96.
o-Monobromcampher 95, 96, 1735.

Camphermagnesiumbromid 1734.
β-Dibromcampher 1737.
o-Jodcampher $C_{10}H_{15}OJ$ 1730, 1731, 1734.
o, o-Dijodcampher $C_{10}H_{14}OJ_2$ 1730.
Isonitrosocampher 1732, 1733, 1737.
Peroxyd aus Isonitrosocampher $C_{26}H_{28}O_4N_2$ 1732.
O-Methyläther des Isonitrosocamphers $C_{11}H_{17}O_2N$ 1732.
N-Methyläther des Isonitrosocamphers 1732.
Campherpernitrosoverbindungen 847.
Brompernitrosocampher $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$ 1264.
Isobrompernitrosocampher $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$ 1264.
α-Nitrocampher 1733, 1737.
o-Bromnitrocampher 1737.
Aminocampher 1732.
Methylaminocampher 1732.
d-Camphersulfosäure 1358, 1361.
d-Campher-β-sulfosäuren 1141.
l-Campher-β-sulfosäuren 1141.
Campherol 1899.
Camphenolacetat (O-Acetylcampher) 1734.
Acetylcampher 1735.
C-Acetylcampher 1734, 1735.
Acetylcamphenolacetat 1734, 1735.
Campherchinon 1674, 1732, 1733, 1737.
Campherchinonmonoxim 1732.
Campherchinon-α- und β-dioxim 1732.
Monoacetyl-α-dioxim des Campherchinons $C_{12}H_{18}O_3N_2$ 1733.
Diacetyl-β-dioxim des Campherchinons $C_{14}H_{20}O_4N_2$ 1733.
Monobenzoyl-γ-dioxim des Campherchinons $C_{17}H_{20}O_3N_2$ 1733.
Dibenzoyl-α-dioxim des Campherchinons $C_{24}H_{24}O_4N_2$ 1733.
Dibenzoyl-β-dioxim des Campherchinons $C_{24}H_{24}O_4N_2$ 1733.
Dibenzoyl-γ-dioxim des Campherchinons $C_{24}H_{24}O_4N_2$ 1733.
Campherchinoncyankalium $C_{13}H_{14}O_2NK$ 1232.
Cyancampher 1190, 1578, 1579.
Camphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3$ 1739, 1740.
Ester der Camphocarbonsäure 297, 1739.
Camphocarbonsäuremethylester 1740.
Camphocarbonsäureäthylester 1740.
Camphocarbonsäureamylester 1740.
Methylencampher 1733.
Jodformylcampher 1730, 1731.
Bromformylcampher 1730, 1731.
Oxymethylencampher 1730, 1731, 1735, 1736, 1737.
Äthylidencampher 1733.
Bromäthylcampher 1733.
Äthylcamphocarbonsäure 1733.
Propylidencampher 1733.
Isobutylidencampher 1733.
Amylidencampher 1733.
Dicampher 1738.
Dicamphochinon 1738.
Fenchon 1510.
Pulegon 1757.
Pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{19}O_2N$ 1742, 1743.
α-Anhydropulegonhydroxylamin $C_{10}H_{17}NO$ 1742, 1743.
Oxim des Anhydropulegonhydroxylamins $C_{10}H_{17}N$ 1732.
Semicarbazon des Anhydropulegonhydroxylamins $C_{10}H_{20}N_4O$ 1742.
Benzyliden-α-anhydropulegonhydroxylamin $C_{17}H_{21}NO$ 1743.
Benzolsulfonyl-α-anhydropulegonhydroxylamin $C_{16}H_{21}SO_3N$ 1742.
Phenylthioharnstoff des Anhydropulegonhydroxylamins $C_{17}H_{22}N_2SO$ 1742.
Methylbase des Anhydropulegonhydroxylamins $C_{11}H_{19}NO$ 1742.
Tetrahydrobase (Alkamin) aus Anhydropulegonhydroxylamin $C_{10}H_{21}NO$ 1742.
Pulegonamin $C_{10}H_{19}NO$ 1743.
Pulegenon $C_9H_{14}O$ 1728.
Thujon 1510, 1743, 1744, 1766.
β-Thujon 1743.
β-Thujonoxim 1744.
Isoxim des Thujons 1744.
Nitrosamin aus Thujon $C_{10}H_{16}N.NO$ 1744.
Isothujon 1744.
Isothujonoxim 1744.
Isothujonamin 1744.
Carvotanaceton $C_{10}H_{16}O$ 1752.
Thujamenthonoxim 1744.
Phellandral $C_{10}H_{16}O$ 1758.
Maticocampher 1482.
Primulacampher 1586.
Cypressencampher 1757.
Terpenalkohole 1756, 1757.
Sabinol 945, 1756.

Terpene.

Terpene $C_{10}H_{16}$.

Terpene 945, 1345, 1449, 1718, 1721, 1754.
Monoterpentiniges Phosphit $PO_3H_2C_{10}H_{15}$ 1774.
Pinen 1346, 1747, 1755, 1756, 1762, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1772.
Pinenmonochlorhydrat 1737, 1768.
Nitrosopinen 1748.
Pinennitrosochlorid 1747.
Pinennitrolbenzylamin 1748.
Dipenten 1721, 1722, 1758, 1765.

Dipentendichlorhydrat 1763.
Limonen 1758, 1772.
d-Limonen-α-nitrosochlorid 1748.
Limonen-β-nitrosochlorid 1748.
α-Limonen-β-nitrosocyanid $C_{10}H_{16}NO.CN$ 1748.
Isolimonen 1718.
Phellandren 1750, 1752, 1756, 1759.
d-Phellandren 1750.
l-Phellandren 1750.
α-Phellandren 1750.
d, α-Phellandren 1752.
β-Phellandren 1750, 1752.
Nitro-β-phellandren 1752.
d-Sylvestren 1756.
Camphen 849, 1748, 1762, 1765.
d-Camphen 1756.
l-Campher 1762.
1-Nitrocamphen 1749.
Nitrosat des 1-Nitrocamphers $C_{10}H_{15}O_6N_3$ 1749.
Methylaminocamphen $C_{11}H_{19}N$ 1750.
Benzylidenaminocamphen 1750.
Camphenglycol $C_{10}H_{18}O_2$ 1748.
Cyklen $C_{10}H_{16}$ 1749.
Bornylen $C_{10}H_{16}$ 1720.
Menthen 1712.
α-Cyklogeraniolen 842.
Thujene 1753.
α-Thujen $C_{10}H_{16}$ 1719, 1720, 1745.
β-Thujen $C_{10}H_{16}$ 1719, 1720, 1745.
Isothujen (Tanaceten) 1719, 1753.
Bicyklisches Thujen 1753.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$.

Cineolen $C_{10}H_{18}$ 1723.
Menthan 1746.
Camphan 1749.
Thujamenthen $C_{10}H_{18}$ 1719, 1745.

Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ und Diterpene $C_{20}H_{32}$.

Sesquiterpene 1754, 1758, 1762, 1767, 1769.
Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ 1757.
Amorphen 1762.
Cadinen 1757, 1759, 1762, 1769.
Cadinen-Formaldehydverb. 1754.
Caryophyllen 1754, 1756.
Cedren 1769.
Cloven 1762.
Cloven-Formaldehydverb. 1754.
Limen $C_{15}H_{24}$ 1762, 1767.
Patschoulen 1756.
Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ 1745, 1756, 1767, 1769.
Farnesol $C_{15}H_{26}O$ 1746, 1769.
Diterpen 1779.
Alkohol $C_{20}H_{32}O$ 1757.

Ätherische Öle.

Ätherische Öle 1086, 1757, 1759, 1760, 1761, 1789, 1792.
Öl von Ambrosia artemisiifolia 1757.
Öl von Amorpha Fruticosa 1762.
Apopinöl 1755.
Apopinol 1755.
Artemisiaöl 1744.
Öl von Artimisia herba alba 1762.
Bayöl 1755.
Basilikumöl 1754, 1757.
Algerisches Basilikumöl 1755.
Bergamottöl 1762.
Birkenblätteröl 1760.
Bitterfenchelöl 1750.
Bittermandelöl 1758.
Blütenextraktöle 1760.
Boldoöl 1762.
Öl von Boldoa fragans (Monomiaceae) 1762.
Essence de Bruyère 1757.
Canangaöl 1755.
Cassieblütenöl 1755, 1761, 1763.
Citronellöl 1756, 1763.
Citronenöl 1086, 1762, 1763, 1764.
Öle der Citrusreihe 1762.
Cypressenöl 1756, 1757.
Edeltannennadelöl 1756.
Elemiöl 1750.
Öl von Erythroxylon monogynum 1757.
Eucalyptusöl 1756.
Australisches Eucalyptusöl (Eucalyptus amygdalina) 1750.
Öl von Eupatorium capillifolium 1757.
Feldthymianöl 1759.
Fenchelöl 1757.
Sibirisches Fichtenöl 1764, 1765.
Fichtenteeröl 1765.
Fichtenwurzelöl 1765.
Geraniumöle 1765.
Gingergrasöl 1756, 1757, 1758, 1766.
Gouftöl 1766.
Harzöle 1773, 1792.
Himbeeröl 1760.
Öl von Hypis spicata 1757.
Jasminblütenöl 1761, 1766.
Kassiaöl 1086.
Kiefernadelöl 1764.
Kienöl 1773.
Klettenblätteröl 1760.
Klettenwurzelöl 1759.
Kuromojiöl 1757.
Lemongrasöl 1086, 1758.
Limettöl 1758, 1762, 1767.
Linaloeöl 1758.
Lorbeerblätteröl 1759, 1767.
Mandarinenbaumöl 1755, 1768.
Maticoöl 1482.
May-oil 1757.
Öl von Mentha citrata 1757.

linzenöl 1761.
Öl von Monarda citriodora 1769.
Öl von Monarda didyma L. 1759.
Öl von Monarda myristica 1756.
Moschus 1769.
Muskatnußöl 1758.
Nelkenöl 1758, 1769, 1774.
Oil of Nikkei 1759.
Opopanaxöl 1758.
äth. Orangenblütenextraktöl 1761.
Orangenöl 1769.
Paraguayteeöl 1759.
Patschouliöl 1756, 1769.
Petitgrainöl 863.
Pimentöl 1756.
Oleum Pini silvestris 1764.
Oleum Pini Strobi 1764.
äth. Resedablütenöl 1761.
Réuniongeraniumöl 1756.
Rosenöl 1758, 1761, 1769, 1770.
Rosmarinöl 1758.
Rosmarin courant-Öl 1758.
Salbeiöl 1744, 1759.
Sandelholzöl 1771.
Santalol oder Santelöl 1093, 1771.
Scheiböl 1766.
Schierlingskrautöl 1759.
Schierlingssamenöl 1760.
Öl von Tanacetum boreale 1759.
Terpentinöl 332, 880, 1771, 1772, 1773, 1774.
Thujaöl 1744.
Öl von Thuja articulata 1774.
äth. Veilchenblütenextraktöl 1760.
Wasserfenchelöl 1750, 1758.
Wermutöl 1744, 1759.
Weymuthkieferöl (Oleum Pini Strobi) 1764.
Yomugiöl 1756.
Zimtöl 1086, 1761, 1774.

Kautschuk.

Kautschuk 191, 1775, 1776, 1777, 1778, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786.
Ficus elastica-Kautschuk 1778.
Ficus magnolooides Borci-Kautschuk 1778.
Parakautschuk 1779.
Pontianakkautschuk 1778.
Guayrulekautschuk 1777, 1778.
Kautschuknitrosit $C_{10}H_{15}N_2O_7$ 1778.
Ozonid des Kautschuks 1779.
Guttapercha 1776, 1777, 1778, 1782, 1785.
Palaquium calophyllum-Guttapercha 1777.
Palaquium Treubii-Guttapercha 1777.
Payena Leerii-Guttapercha 1777.
Milchsaft von Castilloa elastica 1775, 1776.
Latex von Ficus elastica 1779.
Latex von Ficus magnol. Borci 1778.
Sauerstoffkörper aus Ficus elastica $(C_{16}H_{16}O)_2$ 1779.
Sauerstoffkörper aus Ficus magnol. Borci $(C_{10}H_{16}O)_2$ 1779.
Gummisorten 1778, 1787.

Harze.

Harze 1062, 1787, 1788.
Copalharz 1823.
Harze der Elemigruppe 1787, 1789.
Caricari-Elemi 1788.
Isocarieleminsäure $C_{36}H_{56}O_4$ 1788.
Carielemisäure $C_{27}H_{56}O_4$ 1788.
Calieresen 1789.
Colophonia-Elemi 1789.
Amyrin $C_{30}H_{50}O$ 1789, 1794.
Elemisäuren 1789.
Coleleminsäure 1789.
α-Isocolelemisäure $C_{27}H_{56}O_4$ 1789.
β-Isocolelemisäure 1789.
Colamyrin $C_{30}H_{50}O$ 1789.
Coteleresen $(C_{15}H_{24}O)_n$ 1789.
Tacamahaca-Elemi 1794.
Amyrinsäure $C_{30}H_{48}O_2$ 1795.
Tacamyrin $C_{30}H_{50}O$ 1794.
Tacamaholsäure $C_{15}H_{25}O_2$ 1795.
Tacelemisäure $C_{27}H_{56}O_4$ 1794.
α-Isotacelemisäure $C_{27}H_{56}O_4$ 1794.
Tacamahinsäure $C_{42}H_{72}O_2$ 1795.
Takoresen $C_{21}H_{32}O$ 1795.
Taceleresen $(C_{15}H_{24}O)_n$ 1795.
Gräberharze 1788.
Gurjunbalsam 933.
Gutti 1787.
Harzbalsame 1787.
Kolophonium 1790.
Harzsäuren der Koniferen 1791.
Kopaivabalsam 1787, 1792.
Ladanum 1792.
Mastix 1788, 1792.
α-Masticoresen $C_{35}H_{56}O_4$ 1793.
α-Masticonsäure $C_{32}H_{48}O_4$ 1793.
Masticolsäure $C_{23}H_{36}O_4$ 1793.
α-Masticinsäure $C_{23}H_{36}O_4$ 1793.
Myroxocerin 1793.
Myroxol 1793.
Pontianakharze 1777.
Perubalsam 1793.
Resene 1790.
Scammonin 1793.
Scammonol 1794.
Scammonolsäure $C_{16}H_{30}O_3$ 1794.
Scammonsäure 1794.
Storax 1787.
Tolubalsam 1787.

Farbstoffe.

Farbstoffe 1796, 1797, 1798, 1799, 1811.
Algenfarbstoff 1803.
Blauholzextrakt 1803.
Blutfarbstoff 1800.
Brasilin 1801, 1802.
β-Trimethyldehydrobrasilin 1801.
β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin $C_{21}H_{20}O_7$ 1801, 1802.
Trimethylbrasilon 1801, 1802.
Brasileïn 1802.
Cholehämatin 1800.
Chlorophyll 1800.
Chlorophyll der Seide 1800.
Curcuma 1801, 2156.
Benzoylcurcumin $C_{21}H_{17}O_6(C_7H_5O)_3$ 1799.
Fukugetin $C_{24}H_{24}O_{12}.3H_2O$ 1799.
Br-Dibromfukugetin $C_{17}H_{10}O_6Br_2$ 1799.
Galloflavin 1801.
Methylgalloflavin $C_{13}H_2O_5(OCH_3)_5$ 1801.
Hämalaun 1802.
Hämatoxylin 1801, 1802, 1803.
β-Acetyltetramethyldehydrohämatoxylin $C_{22}H_{20}O_7$ 1802.
Tetramethylhämatoxylon 1801.
Dinitrotetramethylhämatoxylon 1802.
Hämateïn 1802.
Acetylhesperitin 1799.
Lackmusfarbstoffe 1588.
Lipochrom 1509.
Orlean 1803.
Phycophaïn 1803.
Phylloerythrin 1800.
Morintetraäthyläther $C_{14}H_6O_3(OC_2H_5)_4$ aus Morin 1799.
Tetrabrommyricetin 1799.
Tetrabrommyricetinäthyläther $C_{17}H_{10}O_8Br_4$ 1799.
Purpurin 1215.
Resoflavin 1801.
Farbstoffe von rosa gallica 1803.
Farbstoff der Seide 1800.
Skatolfarbstoff 1215.
Gallenfarbstoff 1801.
Urobilin 1215.
Urohämatin 1215.
Uroroseïn 1215.
Beizenfarbstoffe 1806, 1807, 1808, 1809.
Teerfarbstoffe 1796, 1805.
Fluorazone 1797.
Benopurpurinsäure 1798.
Kongosäure 1798.
Schwefelfarbstoffe 1812, 2010, 2012, 2013, 2014.

Gerbstoffe.

Gerbstoffe 1824, 1825, 1826, 1827, 1828.
Acakatechin 1823.
Tetramethylester des Acakatechins $C_{19}H_{22}O_6$ 1823.
Pentaacetylverb. des Acakatechins $C_{25}H_{24}O_{11}$ 1823.
Fichtenrinde 1825.
Eichenrinde 1825.
Katechine 1823.
Katechol 1827.
Kino 1823.
Kinogerbsäure 1823.
Eucalyptus-Kinos 1830.
Mangrovenrinde 1823.
Myrobalanen 1825.
Gerbstoffe der Pyrogallolreihe 1827.
Quebrachoextrakt 1823, 1824, 1826.
Sumach 1824, 1825.
Trillo 1825.

Flechtenstoffe.

Flechtenstoffe 1815, 1816.
Aspicilin 1818.
Aspicilsäure 1818.
Atranorin 1817.
Atranorsäure 1815.
Calyciarin 1816.
Calycin 1816.
Caperalsäure 1817.
Caprarsäure 1817.
Catolechin 1815.
Cetrarsäure 1816.
Protocetrarsäure $C_{34}H_{42}O_{27}$ 1817.
Dimethylprotocetrarsäure $C_{34}H_{40}O_{25}(OCH_3)_2$ 1817.
Trimethylprotocetrarsäure $C_{34}H_{39}O_{22}(OCH_3)_3$ 1817.
Diäthylprotocetrarsäure $C_{34}H_{40}O_{25}(OC_2H_5)_2$ 1817.
Triäthylprotocetrarsäure $C_{34}H_{39}O_{24}(OC_2H_5)_3$ 1817.
Fumarprotocetrarsäure $C_{62}H_{36}O_{35}$ 1817.
Trimethylcetrol 1817.
Diäthylcetrol 1817.
Polydiäthylcetrol 1817.
Chiodectin 1818.
Chiodectonsäure $C_{14}H_{18}O_5$ 1818.
Cladestin 1816.
Diploicin 1815.
Divaricatsäure 1815.
Erythrin 1821.
Pieroerythrin $C_{12}H_{16}O_6$ 1821.
Anhydrodierythrinsäure 1822.
Pikroerythrin 1823.
Galbanumsäure 1819.
Gallipharsäure $C_{16}H_{32}O_2$ 1819.
Cyklogallipharsäure $C_{21}H_{36}O_3$ 1818.
Cyklogallipharsäureäthylester $C_{23}H_{40}O_3$ 1819.
Cyklogallipharsäureketoanhydrid 1819.

Cyklogallipharol $C_{20}H_{36}O$ 1819.
Gymnemasäure 1820.
Gyrophorsäure 1816.
Hirtellsäure 1816.
Lactucon $C_{23}H_{33}O_2$ 1820, 1821.
Lactucol 1820.
Lecanorsäure 1815, 1817, 1822.
Erythrolecanorsäure 1822.
Lepranthin $C_{25}H_{40}O_{10}$ 1815.
Lepranthasäure $C_{20}H_{32}O_2$ 1815.
Ochrolechiasäure 1816.
Äthylorsellat 1821.
Hydratisierte Orsellinsäure
$C_6H_3CH_3OHO.C(OH)_2$ 1821.
Erythroorsellinsäure 1823.
Parietin 1815.
Parmatsäure 1817.
Perlatol $C_{27}H_{30}O_8$ 1817.
Diacetylperlatid $C_{32}H_{32}O_{11}$ 1817.
Perlatsäure $C_{27}H_{27}O_9OCH_3 + 2H_2O$ 1817.
Pilasellsäure 1816.
Pinastrinsäure 1816.
Physodalin 1816.
Proto-α-lichesterinsäure $C_{18}H_{30}O_5$ 1815, 1816.
Psoromsäure 1816.
Rhizocarpsäure 1816.
Roccellsäure 1816.
Salazinsäure 1815.
Stereocaulsäure 1816.
Stictasäure $C_{18}H_{14}O_9$ 1817, 1818.
Stictinin 1816.
Stictaurin 1816.
Squamatsäure 1815, 1816.
Thiophaninsäure 1815.
Usninsäure 1815, 1816.
α-Usninsäure 1817.
l-Usninsäure 1816.
Usnarsäure 1816.
Variolarsäure 1816.
Vulpinsäure 1816.

Glucoside.

Amygdalin 1828.
Amygdalinsäure
$C_{12}H_{21}O_{10}.O.CH(C_6H_5)COOH$ 1829.
Isoamygdalin 1829.
Myronsaures Kalium 2127.
Aucubin $C_{13}H_{19}O_8$ 1829.
Aucubigenin $C_7H_9O_3$ 1829.
Chamaelirin 1833.
Condurangin 1833.
Digitalisstoffe 1829, 1830, 1840.
Digitoxin 1829.
Digitogensäure 1830.
Digitsäure 1830.
Anhydrodigitsäure 1830.
Chrysophansäure 1708.
Emodin (Chrysophansäuremethyläther) $C_{15}H_{10}O_5$ 1707, 1708.
Isoemodin $C_{15}H_{10}O_5$ 1708.
Euphloin 1830.
Filicin (Gentisin) 1480.
Gynocardin 1830.
Ononin 1830.
Ononetin 1831.
Formononetin 1831.
Helleboreïn 1833.
Helicin 1391.
Melanthin 1833.
Mysticolorin 1830.
Populin (Benzoylsalicin) 1831.
Phloridzin 1467.
Phloroidzin-Maclurin 1479, 1480.
Quercitin 1831, 1832.
Rhamnoside 1832.
Rhamnosaccharide 1832.
Robinin 1831, 1832.
Robigenin $C_{15}H_{10}O_6, H_2O$ 1832.
Rutin 1832, 1834.
Cappernrutin 1833.
Cappernquercetin 1833.
Rutinquercetin $C_{15}H_{10}O_7.2H_2O$ 1832.
Quercetin 1834.
Trimethylquercetin $C_{18}H_{16}O_7$ 1833.
Triäthylquercetin $C_{21}H_{22}O_7$ 1832.
Tetraäthylquercetin $C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$ 1832.
Acetyltetraäthylquercetin $C_{25}H_{28}O_8$ 1832.
Pentamethylquercetin $C_{20}H_{20}O_7$ 1833.
Pentaacetylquercetin $C_{15}H_5O_7(CH_3CO)_5$ 1832.
Salicin 338.
Sophorin $C_{27}H_{30}O_{16}.2H_2O$ 1832, 1834.
Sophoretin 1832, 1834.
Saponinsubstanzen 1833, 1834.
Cerceïnsäure 1833.
Guajaksaponinsäure 1834.
Polygalasäure 1833, 1834.
Quillajasäure 1834.
Saponarin $C_{19}H_{22}O_{11}$ 1834.
Saponaretin 1835.
Saporubrin 1833.
Saporubrinsäure 1833.
Sapotoxin 1834.
Cholesterinsapotoxin 1834.
Dioscorea-Sapotoxin $C_{23}H_{38}O_{10}$ 1834.
Lecithinsapotoxin 1834.
Quillajasapotoxin 1833.
Sarsaponin 1833.
Solanin 1833.
Solaneïn 1833.

Bitterstoffe.

Bitterstoffe 1788, 1789.
Alochrysin 1835.
Aloin 1835.
Aloinose 1835.
Barbaloin 1835.
Isobarbaloin 1835.
Curaçaoaloë 1835.

Monobenzoylarbutin (Cellotropin) $C_{19}H_{20}O_8$ 1835, 1836.
Artemisinderivate 1836.
Cantharidin 1836, 1840.
Filmaron $C_{47}H_{54}O_{16}$ 1836, 1837.
Flavaspidinin 1837.
Herniarin $C_{34}H_{59}O_{19}$ 1837.
Herniariasäure 1837.
Bitterstoffe von Mandeln 1829.
Rheïn 1707, 1708, 1835.
Acetylrheïn $[C_{15}H_6(C_2H_3O)_2O_6]$ 1708.
Diacetylrheïn $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_2$ 1708.

Alkaloide.

Aconitum-, Atropin-, Berberis- und Chelidoniumalkaloide.

Aconitin 1840, 1867.
Aconinchlorhydrat $C_{25}H_{40}O_9NCl$ 1840.
Atropin 1839, 1840, 1841, 1858.
Atropinsulfat 1840, 1841.
Atropinbrombenzylat $C_{24}H_{30}NO_3Br$ 1838.
Tropin 1839.
Tropinjodbenzylat $C_{15}H_{22}NOJ$ 1838.
Tropinjodessigsäuremethylester $C_{11}H_{21}NO_3J$ 1838.
Tropeïnalkaloide 1841.
Dihydroberberin 1842.
Methyldihydroberberin $C_{21}H_{21}NO_4$ 1842.
Benzyldihydroberberin $C_{27}H_{25}NO_4$ 1842.
Methyljodidverb. des Benzyldihydroberberins $C_{28}H_{28}NO_4J$ 1842.
Berberinal 1859.
Chelidonin 1842, 1844.

Chinarindenalkaloide.

Chinin 1842, 1844, 1845, 1854.
Chininsalze 1842.
Chininchlorhydrat 1843, 1845.
Chinindichlorhydrat 1843.
Chininsulfat 1843.
Chinin-d-lactat 936.
l-Milchsaures Chinin 936.
Chininglycerinphosphat $PO(.OCH_2).CHOH.CH_2OH.OHC_{20}H_{24}N_2O_2, OHC_{20}H_{24}N_2O_2.4H_2O$ 1844.
Monobromchinin $C_{20}H_{23}BrN_2O_2$ 1844.
Monobromchininherapathit 1844.
Oxyhydrochinin 1846.
Dehydrochinin $C_{20}H_{22}N_2O_2$ 1844.
Dehydrochininherapathit $4C_{20}H_{22}N_2O_2.3H_2SO_4.2HJ.J_4$ 1844.
Dibromadditionsprodukte des Dehydrochinins $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2$ 1844.
Chinidin 1844.
Cinchonin 1846.
Cinchotannate 1846.
Cinchoninjodessigsäuremethylester $C_{22}H_{27}N_2O_3J$ 1838.
Cinchoninisobasen 1846.
α-iso-Cinchonin 1846.
Hydrochlor-α-iso-cinchonin 1846.
β-iso-Cinchonin 1846, 1847.
Allocincinchonin 1846.
β-iso-Cinchonicin 1846, 1847.
Monobromcinchonidin $C_{19}H_{21}BrN_2O$ 1843.
Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ 1843.
Dibromcinchonidinbromhydratperbromid $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2HBr.Br_2$ 1843.
Dioxycinchonidin 1843.
Dehydrocinchonidin $C_{19}H_{20}N_2O$ 1843.
Methylcinchotoxin 1846.

Cocaalkaloide.

Cocaïn 1839, 1840, 1847, 1848.
Tropococaïn 1847.
Cinnamylcocaïn 1847.
Cocaïnchlorhydrat 1847, 1848, 1853.
Ecgonin 1839, 1848.
l-Ecgonin 1848.
d-Ecgonin 1848.
d-φ-Ecgonin 1848.
Truxillin 1847.

Colchicum-, Conium- u. Cytisusalkaloide.

Colchicum 1840.
Alkaloide in Conium maculatum 18[illegible].
Coniin 1838.
Cytisin. Au-Salz $C_{11}H_{14}N_2O.ClCH_2O.CH_3AuCl_3$ 887, 1849.
Cytisolin 1849.
Cytisolinsäure 1849.
Nitrocytisolin $C_{11}H_{10}(NO_2)NO$ 1849.
α-Cytisolidin 1849.
β-Cytisolidin 1849.

Damascenin-, Ephedrin-, Epiosin-, Hydrastis-, Ipecacuanha- u. Lactucaalkaloide.

Damascenin 1849.
Ephedrin 1486, 1850.
Isoephedrin 1486, 1850.
Pseudoephedrin 1486, 1850.
Epiosin 1850.
Hydrastin 1841.
Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3$ 1841, 185[illegible], 1859.
Anhydrohydrastininaceton $C_{14}H_{17}NO_3$ 1857.
Anhydrohydrastininacetophenon $C_{19}H_{19}NO_3$ 1857.
Anhydrohydrastininmalonester $C_{18}H_{23}NO_6$ 1858.
Anhydrohydrastinincumaron $C_{19}H_{17}NO_3$ 1858.
Anhydrohydrastininphenylessigester $C_{21}H_{23}NO_4$ 1858.

pecacuanha 1840.
pecacuanhasäure 1833.
lkaloid der Lactuca virosa 1841.

Lupinenalkaloide.

upinin 1850.
upinidin 1850, 1866.
upinidinsulfat $C_8H_{15}N . H_2SO_4$ 1851.
l-Lupanin 1851.
l-Lupaninmethyljodid $C_{15}H_{24}N_2O . CH_3J$ 1851.
l-Methyllupaninchloroplatinat $C_{15}H_{24}N_2O . CH_3 . HPtCl_6$ 1852.
l-Methyllupaninchloraurat $C_{15}H_{24}N_2O . CH_3 . AuCl_4$ 1851.
Oxylupanin 1851.
Oxylupaninjodmethylat $C_{15}H_{24}N_2O_2 . CH_3J$ 1851.
Methyloxylupaninchloraurat $C_{15}H_{24}O_2N_2 . CH_3 . AuCl_4$ 1851.
Methyloxylupaninchloroplatinat $C_{15}H_{24}N_2O_2 . CH_3 . HPtCl_6$ 1851.
Lupanidin 1850, 1852.

Opiumalkaloide.

Opium 1852, 1853, 1854.
Morphin 1839, 1852, 1853, 1854, 1855, 1867.
Morphinchlorhydrat 1854.
Methylmorphinmethin 1854.
Methylmorphol 1855.
Codeïn 1839, 1856.
Codeïnonjodmethylat 1855.
Heroin 1855.
Apomorphin 1855.
Narcotin $C_{22}H_{13}O_7N$ 887, 1854.
Narceïn 1844.
Cotarnin 295, 1857, 1858, 1859.
Benzylverb. des Cotarnins 1859.
Dehydrocotarnin 1859.
Anhydrocotarninaceton $C_{15}H_{19}NO_4$ 1857.
Benzoylanhydrocotarninaceton $C_{22}H_{23}O_5N$ 1859.
Anhydromethylcotarninacetonchlormethylat $(C_{17}H_{24}NO_4Cl)_2 . PtCl_4$ 1857.
Anhydromethylcotarninacetonjodmethylat $C_{17}H_{24}NO_4$ 1857.
Anhydrocotarninmethylpropylketon $C_{17}H_{23}NO_4$ 1857.
Anhydrocotarninacetylaceton $C_{17}H_{21}NO_5$ 1858.
Anhydrocotarninacetonylaceton $C_{18}H_{23}NO_5$ 1858.
Anhydrocotarninacetessigäther $C_{18}H_{23}NO_6$ 1858.
Anhydrocotarninäthylacetessigäther $C_{20}H_{27}NO_6$ 1858.
Anhydrocotarninbenzylacetessigäther $C_{25}H_{29}NO_6$ 1858.
Anhydrocotarnincyanessigäther $C_{17}H_{20}N_2O_5$ 1858.
Anhydrocotarninmalonester $C_{19}H_{25}NO_7$ 1858.
Anhydromethylcotarninmalonesterjodmethylat $C_{21}H_{30}NJO_7$ 1858.
Anhydrocotarninacetophenon $C_{20}H_{21}NO_4$ 1857.
Acetylanhydrocotarninacetophenon $C_{22}H_{23}O_5N$ 1859.
Benzoylanhydrocotarninacetophenon $C_{27}H_{25}N_2O_5$ 1859.
Anhydromethylcotarninacetophenon $C_{21}H_{23}NO_4$ 1858, 1859.
Anhydromethylcotarninacetophenonjodmethylat $C_{22}H_{26}NJO_4$ 1858.
Anhydrocotarninbenzylcyanid 1859, 1860.
Anhydrocotarninbenzylcyanidmethinmethyljodid 1859, 1860.
Anhydrocotarninphenylessigester $C_{22}H_{25}NO_5$ 1858.
Anhydrocotarninbenzoylessigäther $C_{23}H_{24}NO_6$ 1858.
Anhydrocotarninresorcin $C_{18}H_{19}NO_4$ 1858.
Anhydrocotarnincumaron $C_{20}H_{19}NO_4$ 1858.
Thebaïnjodmethylat 1855.
Thebaol 1855.
Thebenin 1856.
Methebenin 1856.
Dimethebeninmethinjodmethylat $C_{16}H_{10}(OCH_3)_2J$ 1856.
Dimethebeninmethinmethylsulfatmethylat $C_{22}H_{31}NSO_7$ 1856.
Diacetylmethebenin $C_{23}H_{25}NO$ 1856.
Dibenzoylmethebenin 1856.
Thallin 1859.
Euporphin 1855.
Papaverin 1861, 1862.
Papaveriniumbasen 1860.
Papaveriniumchlorbutylat $C_{24}H_{30}NClO_4 . 2H_2O$ 1860.
n-Brombutylat des Papaverins $C_{24}H_{30}NBrO_4 . 2H_2O$ 1860.
Jodisopropylat des Papaverins 1861.
Jodisobutylat des Papaverins $C_{24}H_{30}NO_4J$ 1860.
p-Nitrochlorbenzylat des Papaverins $C_{27}H_{27}N_2ClO_6$ 1860.
Monobrompapaverin $C_{20}H_{20}NBrO_4$ 1861.
Jodmethylat des Brompapaverins 1861.
Brompapaverinchlorbenzylat 1861.
Nitropapaverin 1861.
Nitropapaveraldin $C_{20}H_{18}N_2O_7$ 1861, 1862.
Aminopapaverin 1861.
Aminopapaverinchlormethylat $C_{21}H_{25}N_2ClO_4$ 1862.
Acetaminopapaverin $C_{22}H_{24}N_2O_5 . C_6H_6$ 1861.

Aminopapaveraldin $C_{20}H_{22}N_2O_5$ 1862.
Anthranilopapaverin $C_{20}H_{19}N_2O_5$ 1862.
Diazopapaverin $C_{20}H_{19}N_3O_4$ 1862.
Isopapaverin 1860.
N-Alkylisopapaverine 1860.
N-Methylisopapaverin $C_{21}H_{22}NO_4$ 1860, 2009.
N-Methylbromisopapaverin $C_{21}H_{22}NBrO_4$ 1861.
N-Äthylisopapaverin 1860.
Butylisopapaverin 1860.
N-Benzylisopapaverin $C_{27}H_{27}NO_4$ 1860.
N-Benzylbromisopapaverin 1861.
Isotetrahydropapaverin 1862.
Methyliertes Isotetrahydropapaverin 1862.
N-Methyltetrahydroaminopapaverin $C_{21}H_{22}N_2O_4$ 1862.
Phenanthren-N-methyltetrahydropapaverin 1861.
Jodmethylat des Phenanthreno-N-methyltetrahydropapaverins 1862.

Pilocarpus-, Quebracho-, Ricinus-, Salamander-, Scopoleïn- u. Skimmiaalkaloide.

Pilocarpin 1845, 1862.
Isopilocarpin 1863.
Isopilocarpinnitrat 1863.
Quebrachoalkaloide 1863.
Ricinin 1863, 1864.
Ricinussäure $C_7H_6N_2O_2$ 1863, 1864.
Ricidin 1864.
Samandarin 1864.
Samandatrin 1864.
Samandaridin 1864.
Alkaloide der Scopoleïngruppe 1841.
Skimmianin 1864.

Sparteïnalkaloide.

Sparteïn 1838, 1865, 1866.
Sparteïndijodhydrat 1865.
Sparteïnoxyd 1865.
Sparteïnmonojodmethylat $C_{15}H_{26}N_2 . CH_3J$ 1865.
Sparteïnmonojodhydrat 1865.
Sparteïnisoamyljodid $C_{20}H_{37}N_2J$ 1866.
Sparteïndiisoamyljodidverbindung $C_{25}H_{48}N_2J_2$ 1866.
Jodwasserstoffsaures Sparteïnisoamyljodid 1866.
Sparteïn-, Jodessigsäure-, Methylesteradditionsprodukt $C_{18}H_{31}N_2J$ 1866.
Benzyljodidverbindung des Sparteïns $C_{15}H_{26}N_2 . C_7H_7J$ 1865.
Sparteïn-o-xylylenbromid $C_{23}H_9N_{22}Br_2$ 1866.

Strychnusalkaloide.

Strychnin 887, 1866, 1867, 1868.
Tetrachlorstrychnin 1867.
Monobromstrychnin $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$ 1868.
Dibromstrychnin $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$ 1868.
Monojodstrychnin $C_{21}H_{21}JN_2O_2 . J . HJ$ 1868.
Dijodadditionsprodukte des Strychnins $C_{21}H_{21}N_2O_2 . J_2$ 1868.
Dinitrotetrachlorstrychnin $C_{21}H_{16}N_2Cl_4O_2(N_2)_2$ 1867.
Strychninjodessigsäuremethylester $C_{24}H_{27}N_2O_4J$ 1838.
Strychninbrombenzylat $C_{28}H_{29}N_2O_2Br$ 1838.
Brucin 1866, 1868, 1869.
Hexachlorbrucin $C_{23}H_{20}N_2Cl_6O_4 . HCl$ 1869.
Brucinbrombenzylat $C_{30}H_{33}N_2O_4Br$ 1838.
Cevadin 1869.
Acetylcevadin $C_{34}H_{51}NO_{10}$ 1869.
Benzylcevadin $C_{46}H_{61}O_{12}N$ 1869.
Cevin 1869.
Cevinoxyd $C_{27}H_{43}NO_9$ 1869, 1870.
Diacetylcevin 1870.
Dibenzoylcevin $C_{43}H_{57}NO_{12}$ 1869.

Tabak und Yohimbinalkaloide.

Nicotin 271, 1838, 1987, 1988, 1989.
Nicotindijodbenzylat $C_{24}H_{28}N_2J_2$ 1838.
Yohimbin 1870.
Noryohimbin 1870.
Anhydroyohimbin 1870.
Yohimboasäure $C_{24}H_{32}N_2O_3$ 1870.

Furfurangruppe.

Furfuran 1873.
Tetrahydro-β'-oxyfuran-α-carbonsäure $C_5H_8O_4$ 1007.
Tetrahydro-β'-oxyfuran-α-dicarbonamid $C_6H_{10}NO_4$ 1007.
β-Dihydrofurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure 1876.
d-Dihydrofurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure 1877.
l-Dihydrofurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure 1877.
β-Sulfamido-$\alpha\alpha$-chlorbromfurfuran $C_4H_3O_3NSClBr$ 1874.
β-Sulfamino-$\alpha\alpha$-dibromfurfuran $C_4H_3O_3NSBr_2$ 1875.
β-Sulfamido-δ-methylbromfurfuran $C_5H_6O_3NSBr$ 1874.
Furfurol 1530, 1756, 1875, 1876.
Furfurylidenmethylamin C_6H_7ON 1876.
Furfurylidenmethylaminmethyljodid $C_7H_{10}ONJ$ 1876.
Furfurylmethylamidoalkohol $C_6H_9O_2N$ 1876.
Furfurylidentetramethyldiamin $C_9H_{16}ON_2$ 1876.

urfurylidentetramethyldiamindimethylchlorid 1876.
enzylidenfurfurylidenbishydrosulfosaures K, $C_{15}H_{14}O_8S_2K_2 + 2H_2O$ 804.
urfurolphloroglucid 1876.
ethylfurfural 1876.
rommethylfurfural 1876.
yromycursäure 1870.
renzschleimsäurechlorid 1870.
yromycursäureäthylester $C_9H_{11}O_4N$ 1871.
ifuroylhydroxamsäure $C_{10}H_7O_5N$ 1871.
uroylphenol $C_{11}H_8O_3$ 1870.
ifuroylresorcin $C_{16}H_{10}O_6$ 1870.
ifuroyläthylendiamin $C_{12}H_{12}O_4N_2$ 1871.
uroylalanin $C_8H_9O_4N$ 1871.
uroylalaninäthylester $C_{10}H_{13}O_4N$ 1871.
uroyl-l-asparaginsäure $C_9H_9O_6N$ 1871.
uroyl-l-asparagin $C_9H_{10}O_5N_2$ 1871.
uroyl-o-toluidin $C_{12}H_{11}O_2N$ 1871.
uroyl-m-toluidin $C_{12}H_{11}O_2N$ 1871.
uroyl-p-toluidin $C_{12}H_{11}O_2N$ 1871.
uroylpiperidin $C_{10}H_{13}O_2N$ 1870.
uroylphenylhydrazin $C_{11}H_{10}O_2N_2$ 1870.
uralbenzhydrazid 1945.
-Monochlorbrenzschleimsäure 1874.
-Sulfamido-δ-chlorbrenzschleimsäure $C_5H_4O_5NSCl$ 1874.
-Sulfamido-δ-chlorbrenzschleimsäureamid $C_5H_5O_4N_2SCl$ 1874.
-Monobrombrenzschleimsäure 1874.
-Sulfamino-δ-brombrenzschleimsäure $C_5H_4O_5NSBr$ 1874.
-Sulfamino-δ-brombrenzschleimsäureamid $C_5H_5O_4N_2SBr$ 1874.
itrobrenzschleimsäure 1872.
itrobrenzschleimsäurechlorid 1872.
itrobrenzschleimsäureamid $C_5H_4O_4N_2$ 1872.
itrobrenzschleimsäuremethylester $C_6H_5O_5N$ 1872.
itrobrenzschleimsäureäthylester 1872.
itrobrenzschleimsäureanilid $C_{11}H_8O_4N_2$ 1872.
itrobrenzschleimsäureparatoluidid $C_{12}H_{10}O_4N_2$ 1872.
sobrenzschleimsäure 1872.
odisobrenzschleimsäure $C_5H_3O_3J$ 1872.
-Methylbrenzschleimsäure 1874.
-Sulfamido-δ-methylbrenzschleimsäure $C_6H_7O_5NS$ 1874.
-Sulfamido-δ-methylbrenzschleimsäureamid $C_6H_8O_4N_2S$ 1874.
,4-Dimethylfuran-2-carbonsäure $C_7H_8O_3$ 968.
,4-Dimethylfuran-2-monocarbonsäureester $C_9H_{12}O_3$ 968.
γ-Difurfurylidenpropionsäure (α-Furfurylidenfurylisocrotonsäure) $C_{12}H_{10}O_4$ 1875.
Difurfurylidenbernsteinsäure $C_{14}H_{10}O_6$ 1875.
Difurfurylidenbernsteinsäureanhydrid $C_{14}H_8O_5$ 1875.
$\alpha\alpha_1\beta\beta_1$-Tetrabrom-s-difurfurylbernsteinsäureanhydrid $C_{14}H_8O_5Br_4$ 1875.
α-Benzoyl-α-phenyl-α′-oxy-β-phenyltetrahydrofurfuran $C_{23}H_{22}O_3$ 1656.
Acetat von α-Benzoyl-α-phenyl-α′-oxy-β-phenyltetrahydrofurfuran $C_{25}H_{22}O_4$ 1656.
Phenylpyromycursäure $C_{12}H_{11}O_4N$ 1871.
4, 5-Diphenyl-2-tert.-butylfurfuran $C_{20}H_{20}O$ 1681.
-3-Chlor-4, 5-diphenyl-2-tert.-butylfurfuran $C_{20}H_{19}OCl$ 1681.
3-Acetoxy-4, 5-diphenyl-2-tert.-butylfurfuran $C_{22}H_{22}O_3$ 1681.
3-Acetoxy-2-phenyl-4, 5-diphenylenfurfuran $C_{24}H_{16}O_3$ 1709.

Cumarongruppe.

4-Oxymethylcumaron (Cumaryl-4-carbinol, Cumaronalkohol) $C_9H_8O_2$ 1956.
1, 4-Cumarondicarbonsäure $C_{10}H_6O_5$ 1956.
5, 6-Dioxycumaranon (Anhydroglykopyrogallol) $C_8H_6O_4$ 1877.
Diacetyldioxycumaranon $C_{12}H_{10}O_6$ 1877.
Dichloracetyldioxycumaranon $C_{12}H_8O_6Cl_2$ 1877.
2′-Chlorbenzaldioxycumaranon $C_{15}H_9O_4Cl$ 1877.
2′-Nitrobenzaldioxycumaranon $C_{15}H_9O_6N$ 1877.
3′-Nitrobenzaldioxycumaranon $C_{15}H_9O_6N$ 1877.
4′-Nitrobenzaldioxycumaranon $C_{15}H_9O_6N$ 1877.
4′-Methylbenzaldioxycumaranon $C_{16}H_{12}O_4$ 1877.
Cinnamylidendioxycumaranon $C_{17}H_{12}O_4$ 1878.
4′-Nitrocinnamylidendioxycumaranon $C_{17}H_{11}O_6N$ 1878.
4′-Methoxybenzaldioxycumaranon $C_{16}H_{12}O_5$ 1878.
4′-Dimethylamidobenzaldioxycumaranon $C_{17}H_{15}O_4N$ 1877.
4′-Dimethylamido-3′-nitrobenzaldioxycumaranon $C_{17}H_{14}O_6N_2$ 1877.
4′-Dimethylamidocinnamylidendioxycumaranon $C_{19}H_{17}O_6N$ 1878.

Thiophengruppe.

Thiophen 224, 809, 1878.
Thienylglyoxylsäure $C_6H_4SO_3$ 1674.
Indophenine 1878, 1879.
Carbindophenin 1879.
Nitroindophenin $C_{12}H_6O_3N_2S$ 1879.
Verb. aus Phenanthrenchinon und Thiopenten $C_{20}H_{16}OS_2$ 1879.

Indophtenin 1879.
Carbindophtenin 1879.
Monobromindophtenin 1879.
Monoisatinindophtenin 1879.
Diisatinindophtenin $C_{22}H_{10}O_2N_2S_2$ 1879.
Dibenzyldinaphtylenthiophen $C_{38}H_{24}S$ 1312.

Pyrrolgruppe.

α-Pyrrolidincarbonsäure (α-Prolin) 1885, 1886.
Prolinkupfer $(C_5H_8NO_2)_2Cu + 2H_2O$ 1886.
Prolylalanin 1886.
Prolylalaninanhydrid 1886.
i-a-Bromisocapronylprolin $C_{11}H_{18}BrO_3N$ 1886.
i-Leucylprolin 1886.
Leucylprolinanhydrid 1887.
Pyrrol 1879, 1880, 1881.
N-Methylpyrrol 1880.
N-o-Tolylpyrrol $C_{11}H_{11}N$ 1880.
N-p-Tolylpyrrol 1880.
N-α-Naphtylpyrrol 1880.
N-β-Naphtylpyrrol $C_{14}H_{11}N$ 1880.
N-Benzoylpyrrol $C_{11}H_9NO$ 1880.
Trichlorpyrrol 1881.
Trichlormethylpyrrol $C_4HCl_3.NCH_3$ 1881.
Trichlormonobrompyrrol 1881.
Nitrosopyrrole 1882.
c-Methylpyrrol 1880.
Methyltrichlorpyrrol 1881.
Methyltetrachlorpyrrol $C_5H_3NCl_4$ 1881.
Methylbromtrichlorpyrrol 1881.
β-Nitrosodimethylpyrrol $C_6H_7ON_2Na$ 1882.
Symmetrisches β-Nitrosodimethylpyrrol 1882.
Hämopyrrol $C_8H_{13}N$ 1882.
αα-Methylisopropylpyrrol 1883.
Pyrrol-α-carbonsäure 1883.
Monobrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure $C_6H_5BrNO_2$ 1884.
Monobrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid $C_7H_9BrN_2O$ 1884.
Dibrompyrrol-α-carbonsäure 1884.
Dibrompyrrol-α-carbonsäureamid 1884.
Dibrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure 1884.
Dibrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid 1884.
Tribrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure $C_6H_4Br_3NO_2$ 1884.
Tribrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid $C_7H_7Br_3N_2O$ 1884.
2, 5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure 1884.
2, 5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäureester 1884.
1-Bis-2, 5-dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure $C_{14}H_{16}N_2O_4$ 968.
1-Amido-2, 5-dimethylpyrrol-3-monocarbonsäureester $C_9H_{14}N_2O_2$ 969.
N-Bis-[2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäure] 1885.
N-Bis-[2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureester] 1885.
N-Amido-2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-dicarbonsäureester 1885.
α-Benzoylpyrrol 1880.
2-Keto-3-phenyl-5-methyl-2, 3-dihydropyrrol-4-carboxäthyl $C_{14}H_{15}O_3N$ 167.
2-Keto-3, 3-diphenyl-5-tert.-butyl-2, 3-dihydropyrrol $C_{20}H_{21}ON$ 1683.
2-Keto-3, 3-diphenyl-1-methyl-5-tert.-butyl-2, 3-dihydropyrrol $C_{21}H_{23}ON$ 1683.
1-Phenylamino-2-keto-3, 3-diphenyl-5-tert.-butyl-2, 3-dihydropyrrol $C_{26}H_{26}ON_2$ 1682.
α'-Phenylpyrrol-αβ-dicarbonsäure $C_{12}H_9NO_4$ 2016, 2017.
α-o-Tolylpyrrol 1880.
α-p-Tolylpyrrol 1880.
α-β-Naphtylpyrrol 1880.
4, 5-Diphenyl 2-tert.-butyl-2, 5-oxidopyrrol $C_{20}H_{21}ON$ 1682.

Indolgruppe.

Dihydro-α-methylindol $C_9H_{11}N$ 1891.
l-Dihydro-α-methylindol $C_9H_{11}N$ 1891.
l-Dihydro-α-methylindolchlorhydrat $C_9H_{11}N.HCl$ 1891.
l-Dihydro-α-methylindol-d-bromcamphersulfonat 1891.
d-Acetyldihydro-α-methylindol 1892.
l-Acetyldihydro-α-methylindol $C_{11}H_{13}NO$ 1891.
d-Benzoyldihydro-α-methylindol 1892.
l-Benzoyldihydro-α-methylindol 1891.
2-Methyldihydroindol 2002.
2-Methyldihydroindol. Benzolsulfonverb. 1892.
Indol 1766, 1887, 1888, 1893.
Skatol 1215.
α-β-Dimethylindol 1889.
β-Dichlormethyl-αβ-dimethylindolenin $C_{11}H_{11}NCl_2$ 1889.
Nitrosoindole 1894.
β-Nitroindol $C_8H_6N_2O_2$ 1887.
β-Nitromethylindol $C_9H_8N_2O_2$ 1887.
Bromderivat des Nitromethylindols $C_9H_5Br_3N_2O_2$ 1888.
Dinitromethylindol $C_9H_7N_3O_4$ 1888.
6-Amidomethylketol $C_9H_{10}N_2$, Benzoylverb., Acetylverb. 1581.
Diamidophenylacetacetyl-6-amidomethylketol $C_{19}H_{20}N_4O_2$, Tribenzoylverb. 1580.
Diazoindole 1889.
Valerylendimethylketol $C_{23}H_{26}N_2$ 18..

ı-Nitrobenzylidendi-N-äthylmethylketol $C_{29}H_{29}N_3O_2$ 1888.
'odmethylat des p-Dimethylamidobenzylidenmonomethylketols $C_{23}H_{30}N_2J$ 1888.
ı-Chlor-p-dimethylamidobenzylidendi-N-äthylmethylketol $C_{31}H_{34}N_3Cl$ 1888.
ı-Oxybenzylidendimethylketol $C_{25}H_{22}O$ 1888.
ı-Oxybenzylidenmonomethylketolchlorhydrat $C_{16}H_{14}ONCl$ 1888.
ı-Oxybenzylidendi-N-äthylmethylketol $C_{29}H_{30}ON$ 1888.
'iperonylendimethylketol $C_{26}H_{22}O_2N_2$ 1888.
'iperonylenmonomethylketolchlorhydrat $C_{17}H_{14}O_2NCl$ 1888.
'iperonylendi-N-äthylmethylketol $C_{30}H_{30}O_2N_2$ 1888.
ndophtalon 1888.
so-Indophtalon 1888.
ndophtalonchlorhydrat $C_{26}H_{20}N_2O_2 . HCl$ 1888.
katolcarbonsäure 1894.
Iethylketol-3-carbonsäureester 1581.
:ster der Indol-Pr-3-essigsäure 1894.
itroindolcarbonsäure $C_9H_6N_2O_4$ 1888.
'ryptophan, Skatolaminoessigsäure 1893.
-Amidomethylketol-3-carbonsäure-Äthylester $C_{12}H_{14}N_2O_4$, Acetylverb. 1580, 1581.
ndoxyl 1216, 1894, 1895.
ndoxylsäure 1894.
)ioxindol $C_8H_7O_2N$ 1896.
)ibenzoyldioxindol 1896.
Ionobenzoyldioxindol 1896.
satin 1416, 1895.
[ydroisatin 1895.
ulfoisatin 1899.
satogensäure-Äthylester 1579.
satyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$ 1895, 1896.
)iacetylisatyd 1896.
)ibenzoylisatyd 1896.
ndigo 312, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904.
ndigoleukoverb. 1895.
[emiindigotin 1216.
)ichlorindigo $C_{16}H_8O_2N_2Cl_2$ 1618.
romindigo 1903.
)ibromindigo $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ 1618.
romhaltige Indigofarbstoffe 1903.
ndigosulfosäure 1899.
)ioxycarbindigo 1999.
ndirubin 1900.
allorubin 1896, 1897.
riacetylgallorubin $C_{22}H_{15}O_8N$ 1897.
nilinodihydrogallorubin 1897.
3-Diäthyl-3-oxyisoindolinon $C_{12}H_{15}NO_2$ 1519.
Äthyl-3-phenyl-3-oxyisoindolinon $C_{16}H_{15}NO_2$ 1591.
Isoindolon 1592.
Äthylisoindolon 1592.
Isobutylisoindolon 1592.
Isoamylisoindolon 1592.
3-Methyl-2-äthyl-3-oxysoindolinon-(1) $C_{11}H_{13}NO_2$ 1591.
Nitrosophenylindol 1894.
Aminophenylindol 1894.
β-Aminophenylindol 1889.
Pr-2-Anisyl-3-methylindol 1890.
β-1-Methyl-Pr-2-anisyl-3-methylindol 1890.
β-3-Methyl-Pr-2-anisyl-3-methylindol 1890.
Phenyloxindol 1894.
Diphenylindol 1260.
α-Naphtisatin 1897.
α-substituierte Naphtisatinderivate 1897.
β-Naphtisatin 1897.

Carbazolgruppe.

Tetrahydrocarbazolreihe 1907.
4-Methyltetrahydrocarbazol $C_{13}H_{15}N$ 1907.
6-Methyltetrahydrocarbazol 1907.
6-(oder 4-)-Methylcarbazolin $C_{13}H_{17}N$ 1907.
N-4-(oder 6-)-trimethyl-Δ_2-carbazolenin $C_{14}H_{19}N$ 1907.
3-Isopropyl-6-methyltetrahydrocarbazol $C_{16}H_{21}N$ 1907.
4-Methyl-7-isopropyl-Δ_{11}-carbazolenin $C_{16}H_{21}N$ 1907.
Tetrahydrocarbazol-p-carboxylsäure $C_{13}H_{13}NO_2$ 1565.
Carbazol 1260, 1904, 1906.
o-Methylcarbazol 1904.
p-Methylcarbazol 1905.
o-p-Dimethylcarbazol 1905.
2-Chlorcarbazol 1906.
3-Chlorcarbazol 1906.
p-Nitroäthylcarbazol 1906.
Tetranitrocarbazol 1907.
3-Amidocarbazol 1905.
Acetyl-p-amidocarbazol 1906.
p-Aminocarbazol, 3-Acetamidocarbazol $C_{14}H_{12}N_2O$ 1906.
Tetraamidocarbazole 1907.
1, 2-Naphtocarbazol 1906.
1, 2-Naphto-2'-methylcarbazol 1907.
Benzoylnaphtocarbazol 1907.

Pyrazol- und Benzopyrazolgruppe.

Pyrazolin-n-carbonamid $C_4H_7ON_3$ 864.
3-Methylpyrazolin-n-carbonamid $C_5H_9ON_3$ 864.
Cykloheptanopyrazolincarbonsäure-Äthylester 1586.

Chlorhydrat des Cykloheptanopyrazolincarbonsäure-Äthylesters $C_8H_{13}N_2 . COOC_2H_5 . HCl$ 1586.
Piperonylpyrazolin-N-carbonamid $C_{11}H_{11}O_3N_3$ 1636.
Pyrazolidonderivate 1920.
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon 1921.
1-Phenyl-3 : 3-dimethyl-5-pyrazolidon $C_{11}H_{14}ON_2$ 1920, 1921.
1 : 5-Diphenyl-4-hydroxy-3-pyrazolidon 1919.
Diacetylderivat des Diphenylhydroxypyrazolidons 1919.
1 : 5-Diphenyl-2-methyl-4-hydroxy-3-pyrazolidon 1919.
Pyrazolsynthese 1909.
3 (5)-Aminopyrazol 1908.
4-Aminopyrazol 1907.
3, 5-Diaminopyrazol 1908.
Pyrazol-3, 5-diharnstoff 1908.
3, 5-Dibenzaldiaminopyrazol 1908.
3, 5-Dibenzoyldiaminopyrazol 1908.
3-Methyl-5-äthoxypyrazol 1909.
3, 4-Dimethyl-5-äthoxypyrazol 1909.
4-Bis-(3)-methylpyrazolon 1915.
3, 4-Dimethylpyrazolon 1909.
Methyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5 $C_6H_{10}ON_2$ 966, 1915.
Methyl-3-propyl-4-pyrazolon-5 $C_7H_{12}ON_2$ 1915.
Propyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5 966.
Methyl-3-isobutyl-4-pyrazolon-5 $C_8H_{14}ON_2$ 1915.
Isobutyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5 966.
Amyl-3-pyrazolon-5 $C_8H_{14}ON_2$ 929, 967.
Hexylpyrazolon 929.
Dipropyl-3, 4-pyrazolon-5 966.
Propyl-3-isopropyl-4-pyrazolon-5 966.
Methyl-3-n-amyl-4-pyrazolon-5 $C_9H_{16}ON_2$ 1915.
Methyl-3-isoamyl-4-pyrazolon-5 $C_9H_{16}ON_2$ 1915.
Amyl-3-methyl-4-pyrazolon-5 966.
Isoamyl-3-methyl-4-pyrazolon-5 967.
Amyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5 966.
Methyl-3-sek.-octyl-4-pyrazolon-5 $C_{12}H_{22}ON_2$ 1915.
Methyl-3-n-primär-octyl-4-pyrazol-5-on $C_{12}H_{22}ON_2$ 1915.
Pyrazolon aus α-3, 5-Dimethylcyklohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4, 6) $C_{12}H_{18}N_2O_4$ 1607.
Pyrazolon aus Methylcyklohexanolondicarbonsäureester $C_{11}H_{16}N_2O_4$ 1607.
Isonitrosomethylpyrazolon $C_4H_5O_2N_3$ 1240, 1241, 1242, 1909.
Purpursäure 1241.
3-Methyl-4-acetoxyäthylpyrazolon-1-carbonsäureamid $C_9H_{13}N_3O_4$ 960.
3-Äthyl-5-phenylpyrazol $C_{11}H_{12}N_2$ 1909.
1-Phenyl-3, 4, 5-trimethylpyrazol 1910.
3-Propyl-5-phenylpyrazol $C_{12}H_{14}N_2$ 1910.
1-Phenyl-4-chlorpyrazol $C_9H_7N_2Cl$ 1099.
1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1910.
1-Phenyl-4-brompyrazol $C_9H_7N_2Br$ 1099.
1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-brompyrazol 1915.
Chlorallylat des Phenylmethylbrompyrazols 1912.
Bromallylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-brompyrazols 1912.
Chlorallylat des Phenylmethyljodpyrazols 1912.
Jodallylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazols 1912.
3, 5-Dinitrophenyl-5-methylpyrazol $C_{10}H_8N_4O_4$ 1595.
1-Phenyl-3, 5-dinitrophenyl-5-methylpyrazol $C_{16}H_{12}N_4O$ 1595.
p-Nitrodiphenylpyrazol $C_{15}H_{11}O_2N_3$ 1678.
1, p-Nitrophenyl-3-methyl-4-phtalidyl-5-phenylpyrazol $C_{24}H_{17}O_4N_3$ 1680.
Phenylmethylamidochlorpyrazol 1910.
Phenylmethylbenzolazopyrazol 1910.
Phenyldimethylamidopyrazol 1910.
1-Bromphenyl-3, 4-dimethyl-5-dioxymethylpyrazol 1915.
2-Acetyl-1 : 5-diphenyl-3-pyrazol 1920.
5-Phenylpyrazol-3-carbonsäure $C_{10}H_8N_2O_2$ 1594.
Hydrazinsalz der 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäure $C_{10}H_{12}N_4O_2$ 1594.
5-Phenylpyrazol-3-carbonsäurehydrazid $C_{10}H_{10}N_4O$ 1594.
5-Phenylpyrazol-3-carbonsäureester $C_{12}H_{12}N_2O_2$ 1594.
1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-Bz-o-carbonsäure 1910.
1, p-Nitrophenyl-3-methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-phenylpyrazol $C_{24}H_{19}O_4N_3$ 1680.
Pyrazolone 1915.
Antipyrin 67, 1916.
Thiosalipyrin $C_{11}H_{12}ON_2 . C_6H_4(COOH)(SH)$ 1917.
Thioresopyrin $C_{17}H_{18}ON_2S_2$ 1917.
Dimethyl-4, 4-phenyl-1-pyrazolon-5 $C_{11}H_{12}N_2O$ 945.
1 : 5-Diphenyl-3-pyrazolon 1920.
4-Isonitroso-3-methyl-4-phenylpyrazolon 1186.
4-Bromantipyrin 1914.
Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon $C_{16}H_{14}N_4O$. Hydrazid $C_{22}H_{24}N_4S_2O_3$ 1352.
p-Nitrophenylhydrazon des Methylphenylketopyrazolons 1917.
Methylphenylpyrazolonverb. des o-Nitrobenzaldehyds $C_{17}H_{13}O_3N_3$ 1618.
1-Phenyl-3, 5-dinitrophenyl-5-pyrazolon $C_{15}H_{10}N_4O_5$ 1595.

Methylphenylpyrazolonverb. des Dinitrobenzaldehyds $C_{17}H_{12}O_5N_4$ 1628.
4-Dimethylamido-1-phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon 1917.
Methylphenylpyrazolonverb. des o-Amido-p-chlorbenzaldehyds $C_{17}H_{14}ON_2Cl$ 1619.
1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3$ 992.
3-Phenylpyrazoloncarbonsäureamid $C_{10}H_9N_3O_2$ 2017.
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-Bz-o-carbonsäure 1911.
Rubazonsäure 1917.
Thiopyrinreihe 1911.
Thiopyrin 1911.
1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon 1918.
1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon 1918.
Methylthiopyrin (1-Phenyl-2, 3, 4-trimethyl-2, 5-thiopyrazol) 1912.
Jodalkylate des Methylthiopyrins 1913.
Äthylthiopyrin (1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-2, 5-thiopyrazol) 1912.
Bis-1-phenyl-3-methyl-5-methylenthiopyrazol 1911.
Bis-1-phenyl-3-methyl-5-äthylenthiopyrazol 1912.
Allylthiopyrin 1912.
Thiopyrintrioxyd 1912.
Methylthiopyrintrioxyd 1913.
Äthylthiopyrintrioxyd (1-phenyl-3-methyl-2, 5-pyrazosulfonsaures Äthylammonium) 1912.
Monochlorpropylthiopyrintrioxyd 1912.
Sulfon-(1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-dioxythiomethylpyrazol) 1914.
Pseudothiopyrin 1911, 1913.
Homopseudothiopyrin 1913.
4-Brompseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-thiomethylpyrazol) 1914.
Jodalkylate des Pseudothiopyrins 1913.
Nitropseudothiopyrin 1914.
Sulfon des Pseudothiopyrins (1-Phenyl-3-methyl-5-dioxythiomethylpyrazol) 1914.
Pseudomethylthiopyrin (1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-thiomethylpyrazol) 1915.
Äthylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thioäthylpyrazol) 1914.
Sulfon des Äthylpseudothiopyrins 1914.
Pseudoäthylmethylthiopyrin (1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-thioäthylpyrazol) 1915.
Isopropylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thioisopropylpyrazol) 1914.
Isobutylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thioisobutylpyrazol) 1914.
Allylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thioallylpyrazol) 1914.
Benzylpseudothiopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-thiobenzylpyrazol) 1914.
Sulfon des Benzylpseudothiopyrins 1915.
Benzoisopyrazolon $C_6H_4(.NH.,CO)NH$ 1548.

Indazolreihe.

Indazol 1922, 1924, 1925, 1926.
B-2-Nitroindazol 1923.
Acetyl-2-nitroindazol $C_9H_7N_3O_3$ 1923.
B-3-Nitroindazol 1923.
B-6-Nitroindazol 1922.
Acetyl-B-6-Nitroindazol 1922.
Methylnitroindazol 1922.
Methyl-2-nitroindazol $C_8H_7N_3O_2$ 1923.
Methyl-2-nitroindazolacetat 1923.
Methyl-B-3-nitroindazol 1923.
Iz-Methyl-B-6-Nitroindazol 1922.
B-1-Methyl-3-nitroindazol 1924.
B-1-Methyl-2-nitroindazol 1924.
B-1-Methyl-6-nitroindazol 1924.
B-2-Methyl-1-nitroindazol 1924.
B-2-Methyl-3-nitroindazol 1924.
B-2-Methyl-6-nitroindazol 1924.
B-3-Methyl-1-nitroindazol 1923.
B-3-Methyl-6-nitroindazol 1923.
B-6-Methyl-1-(bzw. 3)-nitroindazol 1923.
Nitrotolylazonitroindazol 1922.
B-1, 2-Dimethyl-3-nitroindazol 1924.
B-1, 2-Dimethyl-6-nitroindazol 1924.
B-2, 6-Dimethyl-1-(oder 3)-nitroindazol 1924.
B-1-Methyl-2, 6-dinitroindazol 1924.
B-2-Methyl-1, 3-dinitroindazol 1924.
B-6-Methyl-1, 3-dinitroindazol 1923.
B-1, 2-Dimethyl-3, 6-dinitroindazol 1924.
B-2, 6-Dimethyl-1, 3-dinitroindazol 1924.
Dinitroindazolazotoluol 1922.
B-1-Aminoindazol. Platinverb. $C_7H_7N_3 . H_2PtCl_6$. Dimethylaminobenzylderivat 1922.
Dinitrophenyl-B-1-indazolylamin 1922.
Trinitrophenyl-B-1-aminoindazol 1923.
p-Nitrobenzalverb. 1922.
p-Nitrobenzylidenderivat 1922.
Doppelverb. von B-1-Aminoindazol mit Trinitrobenzol $(C_7H_7N_3)C_6H_3(NO_2)_3$ 1922.
B-1-Methyl-6-aminoindazol 1924.
B-6-Aminoindazol 1922.
Phenylindazol 1926, 1928.
p-Tolylindazol 1921, 1922, 1925, 1927.
Indazyl-o-benzylalkohol 1925, 1926, 1927.

Indazyl-o-benzylacetat 1926.
Äthoxindazyl-o-benzylalkohol 1927.
Indazyl-o-benzaldehyd 1927.
Indazyl-o-benzoësäure 1925, 1926, 1927.
Indazyl-o-benzoësäureacetal 1927.

Imidazol- oder Glyoxalingruppe. Benzimidazolgruppe.

Imidazole 2036.
Glyoxalin 1929.
Benzoësaures Glyoxalin $C_{10}H_{10}O_2N_2$ 1929.
α-Äthylimidazol $C_5H_8N_2$ 1189.
β-Äthylimidazol $C_5H_8N_2$ 1189.
α-Äthylimidazolyl-μ-mercaptan $C_5H_8N_2S$ 1189.
β-Äthylimidazolyl-μ-mercaptan $C_5H_8N_2S$ 1189.
Äthylimidazolon $C_5H_8N_2S$ 1189.
Trimethylthioketo-α-dihydroxygloxalin 1234.
μ-Methyl-3,4-biphenylimidazol $C_{14}H_{12}N_2$ 1693.
5-Amino-μ-methyl-3,4-biphenylimidazol $C_{14}H_{12}N_3$ 1693.
Lophin (α, β, μ-Triphenylglyoxalin) $C_{21}H_{16}N_2$ 1612.
Benzimidazole 1422, 1929, 1933, 1934, 1935.
Benzoylbenzimidazol 1929.
Chlorbenzimidazol $C_7H_5N_2Cl$ 1924.
Chlordimethylbenzimidazolol 1934.
Dimethylchlorbenzimidazoljodid $C_9H_{10}N_2ClJ$ 1934.
N-Phenyl-c-methylnitrobenzimidazol 1934.
p-Nitro-α phenyl-N, p-nitrobenzoylamidophenyl-m-nitrobenzimidazol 1935.
Amidobenzimidazole 1935.
p-Amido-α-phenyl-N, p-amidophenyl-m-amidobenzimidazol 1935.
p-Naphtimidazol 1929.

Isoxazol- und Thiazolgruppe.

Mercaptoglucoxazolin $C_7H_{13}O_5NS$ 1180.
Mercaptomannoxazolin $C_7H_{13}NO_4S$ 1181.
Isoxazole 1100, 1936.
Oximidotrimethylisoxazol $C_6H_{10}N_2O_2$ 1107.
5-Amylisoxazol $C_8H_{13}NO$ 1100.
5-Hexylisoxazol $C_9H_{15}NO$ 1100.
4-Methylenbis-3,5-dimethylisoxazol $C_{11}H_{14}N_2O_2$ 1607.
4-Methylenbis-3-methyl-5-isoxazolon $C_9H_{10}NO_4$ 1607.
4-Äthylidenbis-3-methyl-5-isoxazolon $C_{10}H_{12}N_2O_4$ 1607.
5-Phenylisoxazol 1100.
1-Phenyl-3-methoxyphenylisoxazol $C_{16}H_{13}O_2N$ 1663.
3-Methyl-5-diäthoxyphenyl-[isoxazol] $C_{14}H_{17}O_3N$ 1969.
5-Keto-3-methyl-4-vanillyliden-4, 5-dihydroisoxazol (3-Methyl-4-vanillylidenisoxazolon) $C_{12}H_{11}O_4N$ 1633.
p-Nitrodiphenylisoxazol $C_{15}H_{10}O_3N_2$ 1678.
γ-s-Dinitrophenylisoxazolon $C_9H_5N_3O_6$ 1595.
3-Methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-phenylisoxazol $C_{18}H_{15}O_3N$ 1680.
Benzoxazol 1936.
μ-Phenyl-o-oxybenzoxazol 1936.
μ-Phenyl-p-äthoxybenzoxazol $C_{15}H_{13}O_2N$ 1465.
Bisbenzoyloxyphenylbenzoxazol $C_{27}H_{17}O_5N$ 1476.
Benzoyloxy-μ, μ'-diphenylbenzdisoxazol $C_{27}H_{16}O_4N_2$ 1476.
μ-Methylphenylpentoxazol $C_9H_{10}ONCl$ 1483.
μ-Methyl-m, m-dibrom-p-oxy-o-toluoxazol $C_9H_7O_2NBr_2$ 1466.
μ-Hexyl-p-oxytoluoxazol 1936.
μ-Phenyl-o-oxytoluoxazol 1936.
Thiazolderivat 1234.
Mercaptodihydrothiazol $C_3H_5NS_2$ 1180.
Amidothiazylessigester $C_6H_8N_2O_2S$ 957.
Benzthiazolcarbonsäure $C_8H_5O_2SN$ 1417.
Benzthiazolcarbonsäureamid 1417.
Benzthiazolcarbonsäurethioamid 1417.
Benzthiazolcarbonsäureanilid 1417.
Benzthiazolcarbonsäureanilidsulfosäure 1417.
Benzthiazolcarbonsäurethioanilid 1417.
Benzthiazolcarbonsäurethioanilidsulfosäure 1417.

Triazolgruppe.

Methyldioxytriazolincarbonsäureester 1186.
Dimethylpyrro-(b b$_1$)-diazol 1942.
Dipropylpyrro-(b b') diazol $C_8H_{15}N_3$ 1943.
Diisopropylpyrro-(b b')-diazol 1943.
Diundecylpyrro-(β β_1)-diazol 1944.
4-Hydroxypyrazol $C_3H_4ON_2$. HCl-Salz 1938.
4-Oxy-pyrazol-3, 5-dicarbonsäuremethylester $C_7H_8O_5N_2$ 1938.

Diphenylpyrro-(b b_1)-diazol $C_{14}H_{11}N_3$ 1942, 1946.
Di-m-chlorphenylpyrro-(b b_1)-diazol $C_{14}H_9N_3Cl_2$ 1944.
1, 5-Diphenyl-3-aminopyrro-α, β'-diazolderivate 1938.
1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol $C_8H_7ON_3$ 1937.
Benzoylphenyloxytriazol $C_{15}H_{11}ON_3$ 1938.
1-Phenyl-4-methyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol 1938.
1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäuremethylester 1936, 1937.
1-Phenyl-5-benzoyloxytriazol-4-carbonsäuremethylester $C_{17}H_{13}O_4N_3$ 1937.
1-Phenyl-5-äthoxytriazol-(4)-carbonsäure $C_{11}H_{11}O_3N_3 + H_2O$ 1937.
1-Phenyl-5-äthoxytriazol-4-carbonsäuremethylester $C_{12}H_{13}O_3N_3$ 1937.
1-Phenyl-5-äthoxy-1, 2, 3-triazol $C_{10}H_{11}ON_3$ 1937.
1, 4-Diphenyl-5-chlor-1, 2, 3-triazol $C_{14}H_{10}N_3Cl$ 1938.
1, 5-Diphenyl-3-phenylaminotriazol $C_{20}H_{16}N_4$ 1939.
1, 5-Diphenyl-3-m-chlorphenylaminotriazol $C_{20}H_{15}N_4Cl$ 1939.
1, 5-Diphenyl-3-p-tolylaminotriazol $C_{21}H_{18}N_4$ 1939.
1, 5-Diphenyl-3-pseudocuminaminotriazol $C_{23}H_{22}N_4$ 1939.
1, 5-Diphenyl-3-anisylaminotriazol $C_{21}H_{18}ON_4$ 1939.
1, 4-Diphenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol $C_{14}H_{11}ON_3$ 1938.
1, 5-Diphenyl-3-mercaptotriazol 1938.
1, 3-Diphenyl-5-mercaptotriazol 1938.
Urazolreihe 1940, 1941.
Phenylurazol 1939, 1940.
Phenylurazolkalium $C_8H_6O_2N_3K$ 1940.
Phenylurazolsilber $C_8H_6O_2N_3Ag$ 1940.
Phenylacetylurazol 1940, 1941.
Phenyldiacetylurazol 1940.
1-Phenyl-3-äthoxyurazol 1940.
1-Phenyl-3-thiourazolkalium $C_8H_6ON_3SK$ 1940.
1-Phenyl-3, 5-dithiourazol $C_8H_7N_3S_2$ 1941.
1-Phenyl-4-methylacetylurazol 1940.
1-Phenyl-4-methyltriazolyl-3-mercaptannatrium $C_9H_8ON_3SNa$ 1940.
1-Benzyl-4-methylthiourazol $C_{10}H_{11}ON_3S$ 1941.
1-Benzyl-4 methyl-5-thiolendoxytriazol $C_{10}H_{11}ON_3S$ 1941.
1-Benzyl-4-allylthiourazol $C_{12}H_{13}ON_3S$ 1941.
1-Benzyl-4-phenylthiourazol $C_{15}H_{13}ON_3S$ 1942.
1-Benzyl-4-phenylthiolendoxytriazol $C_{15}H_{13}ON_3S$ 1941.
2-Phenyl-4-methylthiourazol $C_9H_9ON_3S$ 1942.
Aminophenylphentriazol 1261.
Diphenylosotriazol $C_{14}H_{11}N_3$ 1947.
Endothiodiphenylmethyltriazol 2059.
1, 3, 4-Triphenyl-1, 2, 4-triazolon $C_{20}H_{15}N_3O$ 1525.

Furodiazol-, Thiodiazol- und Selenodiazolgruppen.

α-Methyl-$α_1$-phenyl-b_1-acetyldihydrofuro-b b_1-diazol 1946.
α-Methyl-$α_1$-phenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-b b_1-diazol 1946.
α $α_1$-Diphenyl-b_1-acetyldihydrofuro-b b_1-diazol 1946.
α $α_1$-Diphenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-b b_1-diazol 1946.
α $α_1$-Triphenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-b b_1-diazol $C_{27}H_{20}O_2N_2$ 1946.
Furo-(b b_1)-diazol 1944.
Dimethylfuro-(b b_1)-diazol 1942, 1949.
Dimethylbisfurodiazol $C_6H_6O_2N_4$ 1947.
Diäthylfuro-(b b')-diazol $C_6H_{10}ON_2$ 1943.
Diisopropylfurodiazol 1943.
Diisobutylfuro-(b b')-diazol $C_{10}H_{18}ON_2$ 1943.
Diundecylfuro-(β $β_1$)-diazol 1943.
Dipentadecylfurodiazol 1944.
Furylphenylfurodiazol $C_{12}H_8O_2N_2$ 1946.
Diphenylfurro-(b b_1)-diazol $C_{14}H_{10}ON_2$ 1942, 1946, 1949.
Diphenylbisfurodiazol 1946.
Di-m-chlorphenylfuro-(b b_1)-diazol 1944.
Di-[2-bromphenyl]-furo-(b b')-diazol $C_{14}H_8ON_2Br_2$ 1944.
Di-[3-bromphenyl]-furodiazol $C_{14}H_8ON_2Br_2$ 1944.
Di-[4-bromphenyl]-furo-(b b')-diazol $C_{14}H_8ON_2Br_2$ 1944.
p-Tolylphenylfurodiazol 1946.
Di-o-toluylfurodiazol $C_{16}H_{14}ON_2$ 1945.
Di-m-toluylfurodiazol $C_{16}H_{14}ON_2$ 1945.
Di-p-tolylfurodiazol $C_{16}H_{14}ON_2$ 1945.
Dibenzylfurodiazol $C_{16}H_{14}ON_2$ 1945.
α'-Äthoxy-β-phenylfuro-α β'-diazol $C_{10}H_{10}O_2N_2$ 1939.
α'-Phenyl-β-äthoxyfuro-α β'-diazol $C_{10}H_{10}O_2N_2$ 1939.
Thiodiazol 1847, 1948.
α-Methylthiodiazol 1948.
Dimethylthio-(b b_1)-diazol 1942.
Dimethylbisthiodiazol 1947.
Diäthylthio-(b b')-diazol $C_6H_{10}N_2S$ 1943.
Diisobutylthio-(b b')-diazol $C_{10}H_{18}N_2S$ 1943.

Dipropylthio-(b b')-diazol $C_8H_{14}N_2S$ 1943.
Diisopropylthio-(b b_1)-diazol 1943.
Diundecylthio-(β β_1)-diazol 1943.
Dipentadecylthiodiazol 1944.
α-Phenylthiodiazol 1948.
Diphenylthiodiazol $C_{14}H_{10}N_2S$ 1942, 1946, 1947.
3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-thiodiazol $C_{14}H_{10}N_2S$ 1948.
Diphenylbisthiodiazol 1947.
Di-m-chlorphenylthio-(b b_1)-diazol $C_{14}H_8N_2Cl_2S$ 1944.
Di-[2-bromphenyl]-thio-(b b')-diazol $C_{14}H_8N_2SBr_2$ 1944.
Di-[3-bromphenyl]-thio-(b b')-diazol $C_{14}H_8N_2SBr_2$ 1944.
Di-[4-bromphenyl]-thio-(b b')-diazol $C_{14}H_8N_2SBr_2$ 1944.
Di-p-tolylthiodiazol $C_{16}H_{14}N_2S$ 1945.
Dibenzylthiodiazol $C_{16}H_{14}N_2S$ 1945.
Thiodiazol-β-carbonsäure 1948.
α-Methylthiodiazolcarbonsäure 1947.
α-Phenylthiodiazolcarbonsäure 1947.
1, 5-Dihydro-3-oxy-5-phenylimido-4, 1, 2-thiodiazol-1-propionsäure 1932.
Thiodiazoldicarbonsäure 1948.
Seleno-(b b_1)-diazole 1949.
Dimethylseleno-(b b_1)-diazol $C_4H_6N_2Se$ 1949.
Diphenylseleno-(b b_1)-diazol 1949.

Pyrongruppe.

β-Chlorcumalinsäure 1949.
β-Chlorcumalinsäuremethylester $C_7H_5O_4Cl$ 1949.
Bromcumalinsäureester 1949.
Dehydracetsäure 1950.
Methylenbistriacetsäurelacton $C_{13}H_{12}O_6$ 1950.
Anhydrid des Triacetsäurelactons 1950.
C-Carbanilidotriacetsäurelacton $C_{13}H_{11}O_4N$ 1950.
Oxen C_5H_6O 1120.
Dihydroxydimethyloxen $C_7H_{10}O_3$ 1120.
Pyron $C_5H_4O_2$ 1119, 1120, 1951, 1952.
Pyronkaliummethylat $C_5H_4O_2 . CH_3OK$ 1951.
Pyronnatriumäthylat $C_5H_4O_2 . C_2H_5ONa$ 1951.
Pyronmethylbenzoat $C_{13}H_{12}O_4$ 1951.
Dimethylpyron 1951.
Diacetyldimethylpyron $C_{11}H_{12}O_4$ 1120.
Chelidonsäure 1951.
Chelidonamid $C_5H_2O_2(CONH_2)_2$ 1952.
Chelidonsäureester 974, 1952.
Pyrondicarbonsäure 1953.
Dimethylpyrondicarbonsäureester 1952.
Diphenylpyrone 1971.
Dimethyl-4, 4'-diphenopyron 1570.
Diphenylmethyltetrahydro-γ-pyron $C_{18}H_{18}O_2$ 1638.
Diphenyldimethyltetrahydro-γ-pyron 1637.
Benzyldiphenylpyronon 1954.
Cumarin 1956.
Chlormethylcumarin $C_{10}H_7O_2Cl$ 1956.
6-Nitrocumarin 1954.
6-Aminocumarin 1954.
Formyl-6-aminocumarin $C_{10}H_7O_3N$ 1954.
Lactyl-6-aminocumarin $C_{12}H_{11}O_4N$ 1954.
Benzosulfonyl-6-aminocumarin $C_{15}H_{11}O_4NS$ 1954.
Benzoylamidocumarin 1530.
Benzyliden-6-aminocumarin $C_{16}H_{11}O_2N$ 1954.
Methyl-6-aminocumarin $C_{10}H_9O_2N$ 1955.
6-Cumarylmethylnitrosamin $C_{10}H_8O_3N_2$ 1955.
Benzolsulfonmethylaminocumarin $C_{16}H_8O_4NS$ 1955.
Dimethyl-6-aminocumarin $C_{13}H_{11}O_2N$ 1954.
6-Cumaryltrimethylammoniumbromid $C_{12}H_{14}O_2NBr$ 1954.
6-Cumaryltrimethylammoniumjodid $C_{12}H_{14}O_2NJ$ 1954.
Äthyl-6-aminocumarin 1955.
6-Cumaryläthylnitrosamin $C_{11}H_{10}O_3N$ 1955.
Benzolsulfonäthyl-6-aminocumarin $C_{18}H_{15}O_4N$ 1955.
Oxymethylcumarin (Cumarincarbinol) $C_{10}H_8O_3$ 1956.
Acetoxymethylcumarin 1956.
Dioxycumarin 1955.
Dimethoxycumarin (Citropten, Citronencampher) 1955.
Cumarinaldehyd $C_{10}H_6O_3$ 1956.
Oxocumarin $C_9H_4O_3$ 1530.
Benzoylcumarin $C_{16}H_{10}O_3$ 1628.
Oxim des Benzoylcumarins $C_{16}H_{12}O_3N$ 1628.
Dicumarinketon $C_{19}H_{10}O_5$ 1627.
Oxim vom Dicumarinketon $C_{19}H_{11}O_5N$ 1627.
4-Chlormethylcumarilsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_3Cl$ 1956.
4-Oxymethylcumarilsäure $C_{10}H_8O_4$ 1956.
4-Äthoxymethylcumarilsäure 1956.
Cumarincarbonsäure $C_{10}H_6O_4$ 1956.
Cumarinketoessigester $C_{14}H_{12}O_5$ 1627.
Cumarinketocumarsäure $C_{19}H_{12}O_6$ 1627.
α-Benzoylamidocumarsäure $C_{16}H_{13}NO_4$ 1530.
α-Phenylcumarin $C_{15}H_{10}O_2$ 1584.
Diphenyl-o-cumaralkohol $C_{21}H_{18}O_2$ 1957.

α-Phenylcumarsäure 1584.
Naphtacetocumarin $C_{15}H_{10}O_3$ 1631.
Naphtobenzoylcumarin $C_{20}H_{12}O_3$ 1631.
Cyanessigesternaphtocyancumarin $C_{19}H_{14}O_4N_4$ 1632.
1, 2-Naphtocumarincarbonsäure $C_{14}H_8O_4$ 1628, 1631.
Naphtocumarincarbonester $C_{16}H_{12}O_4$ 1631.
Naphtocumarinketoessigester $C_{18}H_{14}O_5$ 1628.
Benzpyrene 1957.
Chromene 1957.
2, 2-Dimethyl-1, 2-chromen $C_{11}H_{12}O$ 1957.
2, 2-Diäthyl-1, 2-chromen $C_{13}H_{16}O$ 1957.
Flavanon $C_{15}H_{12}O_2$ 1958.
2-Methoxyflavanon $C_{16}H_{14}O_3$ 1959.
3-Methoxyflavanon $C_{16}H_{14}O_3$ 1960.
1, 3-Dimethoxyflavanon $C_{17}H_{16}O_4$ 1961.
2, 2′-Dimethoxyflavanon $C_{17}H_{16}O_4$ 1961.
2, 3′-Dimethoxyflavanon $C_{17}H_{16}O_4$ 1962.
2, 4′-Dimethoxyflavanon $C_{17}H_{16}O_4$ 1962.
3, 2′-Dimethoxyflavanon $C_{17}H_{16}O_4$ 1963.
3, 3′-Dimethoxyflavanon $C_{17}H_{16}O_4$ 1963.
3, 4′-Dimethoxyflavanon $C_{14}H_{16}O_4$ 1964.
1, 3, 4′-Trimethoxyflavanon $C_{18}H_{18}O_5$ 1966.
2, 3′, 4′-Trimethoxyflavanon $C_{18}H_{18}O_5$ 1966.
3, 4, 2′-Trimethoxyflavanon $C_{18}H_{18}O_5$ 1964.
3, 4, 3′-Trimethoxyflavanon $C_{18}H_{18}O_5$ 1965.
3-Äthoxy-3′, 4′-dimethoxyflavanon $C_{19}H_{20}O_5$ 1965.
Isonitroso-1, 3, 3′, 4-tetramethoxyflavanon $C_{19}H_{19}NO_7$ 1967.
2, 4-Dibrom-1, 3-dimethoxyflavon $C_{17}H_{12}Br_2O_4$ 1960.
2, 4, α-Tribrom-1, 3-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{13}Br_3O_4$ 1960.
Flavindogenide 1959.
Benzal-2-äthoxyflavanon $C_{24}H_{20}O_3$ 1959.
Anisal-2-äthoxyflavanon $C_{25}H_{22}O_4$ 1959.
Veratral-2-äthoxyflavanon $C_{26}H_{24}O_5$ 1959.
Piperonal-2, 2′-dimethoxyflavanon $C_{25}H_{28}O_6$ 1959.
Anisal-3, 4-dimethoxyflavanon $C_{25}H_{22}O_5$ 1959.
Veratral-3, 4-dimethoxyflavanon $C_{26}H_{24}O_6$ 1959.
Piperonal-3, 4-dimethoxyflavanon $C_{25}H_{20}O_6$ 1959.
2, 4, α-Tribrom-1, 3, 3′, 4′-tetramethoxyflavanon $C_{19}H_{17}O_6Br_3$ 1967.
Isonitrosoflavanon $C_{15}H_{11}O_3N$ 1958.
Isonitroso-2-methoxyflavanon $C_{16}H_{13}NO_4$ 1959.
Isonitroso-3-methoxyflavanon $C_{16}H_{13}NO_4$ 1960.
Isonitroso-1, 3-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{15}NO_5$ 1961.
Isonitroso-2, 2′-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{15}NO_5$ 1962.
Isonitroso-2, 3′-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{15}NO_5$ 1962.
Isonitroso-2, 4′-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{15}NO_5$ 1962.
α-Isonitroso-3, 2′-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{15}NO_5$ 1963.
α-Isonitroso-3, 3′-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{15}NO_5$ 1963.
α-Isonitroso-3, 4′-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{15}NO_5$ 1964.
Isonitroso-3, 4-dimethoxyflavanon $C_{17}H_{15}NO_5$ 1961.
Isonitroso-1, 3, 4′-trimethoxyflavanon $C_{18}H_{17}NO_6$ 1967.
Isonitroso-2, 3′, 4′-trimethoxyflavanon $C_{18}H_{17}NO_6$ 1966.
Isonitroso-3, 4, 2′-trimethoxyflavanon $C_{18}H_{17}NO_8$ 1964.
Isonitroso-3, 4, 3′-trimethoxyflavanon $C_{18}H_{17}NO_6$ 1965.
Isonitroso-3-äthoxy-3′ 4′-dimethoxyflavanon $C_{19}H_{19}NO_6$ 1966.
1, 3, 3′, 4-Tetramethoxyflavanon $C_{19}H_{20}O_6$ 1967.
1, 3-Dioxy-β-methylchromon $C_{10}H_8O_4$ 1957.
1, 3-Diacetoxy-β-methylchromon $C_{14}H_{12}O_6$ 1957.
Flavon 1958.
1, 3-Dioxyflavon (Chrysin) $C_{15}H_{10}O_4$ 1960.
Butin $C_{15}H_{12}O_5$ 1799.
Triacetylbutin $C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)_3$ 1799.
Tribenzoylbutin $C_{15}H_9O_5(C_6H_5CO)_3$ 1799.
Butintrimethyläther $C_{15}H_9O_2(OCH_3)_3$ 1799.
Luteolin (1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavon) $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$ 1967.
Flavonol $C_{15}H_{10}O_3$ 1958.
2-Oxyflavonol $C_{15}H_{10}O_4$ 1959.
Acetyl-2-acetoxyflavonol $C_{19}H_{14}O_6$ 1960.
2-Methoxyflavonol $C_{16}H_{12}O_4$ 1959.
2-Methoxyflavonolmethyläther $C_{17}H_{14}O_4$ 1960.
Acetyl-2-methoxyflavonol $C_{18}H_{14}O_5$ 1959.
2-Äthoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_4$ 1959.
Acetyl-2-äthoxyflavonol $C_{19}H_{16}O_5$ 1959.
3-Oxyflavonol $C_{15}H_{10}O_4$ 1960.
Acetyl-3-acetoxyflavonol $C_{19}H_{14}O_6$ 1960.
3-Methoxyflavonol $C_{16}H_{12}O_4$ 1960.
Dioxyflavonol 1961.
1, 3-Dioxyflavonol (Galangin) $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ 1960, 1961.
1, 3-Dimethoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_5$ 1961.
3, 4-Dioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_5$ 1961.

Acetyl-3, 4-diacetoxyflavonol $C_{21}H_{16}O_{8}$ 1961.
3, 4-Dimethoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_{5}$ 1961.
2, 2'-Dimethoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_{5}$ 1962.
2, 3'-Dioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{5}$ 1962.
Acetyl-2, 3'-diacetoxyflavonol $C_{21}H_{16}O_{8}$ 1962.
2, 3'-Dimethoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_{5}$ 1962.
Acetyl-2, 3'-dimethoxyflavonol $C_{19}H_{16}O_{6}$ 1962.
2, 4'-Dioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{5}$ 1962.
Acetyl-2, 4'-diacetoxyflavonol $C_{21}H_{16}O_{8}$ 1962.
2, 4'-Dimethoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_{5}$ 1962.
3, 2'-Dioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{5}$ 1963.
3, 2'-Dimethoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_{5}$ 1963.
3, 3'-Dioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{5}$ 1963, 1964.
3, 3'-Dimethoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_{5}$ 1964.
3, 4'-Dioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{5}$ 1964.
Acetyl-3, 4'-diacetoxyflavonol $C_{21}H_{16}O_{8}$ 1964.
3, 4'-Dimethoxyflavonol $C_{17}H_{14}O_{5}$ 1964.
3, 4, 2'-Trioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{6}$ 1964.
3, 4, 2'-Trimethoxyflavonol $C_{18}H_{16}O_{6}$ 1964.
3, 4,3'-Trioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{6}$ 1965.
3, 4, 3'-Trimethoxyflavonol $C_{18}H_{16}O_{6}$ 1965.
1, 3, 4'-Trimethoxyflavonol (Cämpherol) $C_{18}H_{16}O_{6} + H_2O$ 1966, 1967.
Acetyl-1, 3, 4'-triacetoxyflavonol (Tetraacetylcämpherol) $C_{23}H_{18}O_{10}$ 1967.
1, 3, 4'-Trioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{6}$ 1967.
2, 3', 4'-Trioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_{6}$ 1966.
Acetyl-2, 3', 4'-triacetoxyflavonol $C_{23}H_{18}O_{10}$ 1966.
2, 3', 4'-Trimethoxyflavonol $C_{18}H_{16}O_{6}$ 1968.
3, 3', 4'-Trioxyflavonol (Fisetin) $C_{15}H_{10}O_{6}$ 1965, 1966.
Acetyl-3, 3', 4'-triacetoxyflavonol (Tetraacetylfisetin) 1966.
3-Äthoxy-3', 4'-dimethoxyflavonol $C_{19}H_{18}O_{6}$ 1966.
1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavonol (Quercetin) $C_{15}H_{10}O_{7}$ 1967, 1968.
Acetyl-1, 3, 3', 4'-tetracetoxyflavonol (Pentacetylquercetin) $C_{25}H_{20}O_{12}$ 1968.
1, 3, 3', 4'-Tetramethoxyflavonol $C_{19}H_{18}O_{7}$ 1967.
Benzopyranole 1968.
2, 3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{12}H_{12}O_{2}$ 1968.
2, 3, 5-Trimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{13}H_{17}O_{3}Cl$ 1968.
HCl-2-Methyl-3-äthyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{13}H_{14}O_{2} . HCl + H_2O$ 1969.
2, 3-Dimethyl-4-anhydromethyl-5, 7-dioxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{12}H_{12}O_{3} + H_2O$ 1969.
2, 3-Dimethyl-4-anhydromethyl-6, 7-dioxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{12}H_{12}O_{3} + 2^1/_2 H_2O$ 1968.
2, 3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7, 8-dioxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{12}H_{12}O_{3}$ 1969.
2-(2', 4-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranol] (Resaceteïn) 1969, 1970.
2 (2', 4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] (Resaceteïndiäthyläther) $C_{20}H_{20}O_{4}$ 1970.
2 (2', 4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-8-nitroso-[1, 4-benzopyranol] $C_{22}H_{22}O_{5}$ 1970.
2 (2', 4'-Diäthoxyphenyl)-4-methyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{20}H_{22}O_{4}$ 1970.
2 (2',4-Diäthoxyphenyl)-4-methyl-7-acetoxy-[1, 4-benzopyran] $C_{22}H_{24}O_{5}$ 1970.
2 (2', 4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-5, 7-dioxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{20}H_{20}O_{5}$ 1970.
2 [2', 4-Diäthoxyphenyl]-4-anhydromethyl-6, 7-dioxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{20}H_{20}O_{5}$ 1971.
2 [2' 4'-Diäthoxyphenyl]-4-anhydromethyl-7, 8-dioxy-[1, 4-benzopyranol] $C_{20}H_{20}O_{5} . H_2O$ 1970.
3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranol]-2-phenyl-o-carbonsäure $C_{24}H_{16}O_{5}$ 1680.
3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1, 4-benzopyranol]-2-phenyl-o-carbonsäure $C_{26}H_{18}O_{6}$ 1680.
3-Benzoyl-4-anhydromethyl-5, 7-dioxy-[1, 4-benzopyranol]-2-phenyl-o-carbonsäure $C_{24}H_{16}O_{6}$ 1680.
3-Benzoyl-4-anhydromethyl-5, 7-diacetoxy-[1, 4-benzopyranol]-2-phenylcarbonsäure $C_{28}H_{20}O_{8}$ 1681.
2 (2', 4'-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1, 4-benzopyranol] 1970.
Tetramethyltetraoxyxanthen $C_{17}H_{18}O_{5}$ 1679.
Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen $C_{25}H_{26}O_{9}$ 1679.
Tetracetyltetramethyltetraoxyxanthydrol $C_{25}H_{26}O_{10}$ 1679.
Tetramethyltetrabromtetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläther $C_{18}H_{16}O_{6}Br_{4}$ 1679.
Phenylthioxanthenol $C_{19}H_{14}OS$ 1971.
Phenylxanthenol 1971.
9-Phenylxanthen 1671.
9-Phenylxanthydrol 1972.
9-Diphenylxanthen 1972.
4'-Amino-9-diphenylxanthen 1972.

4'-Dimethylamino-9-diphenylxanthen 1972.
Dinaphtoxanthen $C_{21}H_{14}O$ 1631.
Acetylderivat vom Dinaphtoxanthydrol $C_{23}H_{16}O_3$ 1631.
Chlorhydrat vom Dinaphtoxanthydrol 1631.
Methyläther vom Dinaphtoxanthydrol $C_{22}H_{16}O_2$ 1631.
Äthyläther vom Dinaphtoxanthydrol $C_{23}H_{18}O_2$ 1631.
Dinaphtopyran 1973, 1974.
Dinaphtopyranol $C_{10}H_6<\overset{}{\underset{O}{>}}C_{10}H_6$ 1973.
Dinaphtopyryloxyd 1973.
Pyryltrijodür 1974.
Bisdinaphtopyryl 1974.
Dinaphtopyranphenole 1972.
o-Kresyldinaphtopyran $HO(CH_3).C_6H_3.CH(C_{10}H_6)_2O$ 1972.
m-Kresyldinaphtopyran 1972.
p-Kresyldinaphtopyran 1972.
Dinaphtopyrylsalze 1973.
Dimethylaminophenyldinaphtopyran $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_{10}H_6)_2O$ 1973.
Diäthylaminophenyldinaphtopyran 1973.
2, 3-Dioxyxanthon $C_6H_4(CO)(O)C_6H_2(OH)_2$ 1479.
Diacetyldioxyxanthon $C_6H_4(CO)(O)C_6H_2(OC_2H_3O)_2$ 1479.
Tetramethyldiamidoxanthon $C_{17}H_{18}N_2OH_2$ 1504.
β-Dinaphtoxanthon 1973.
Äthylidendi-β-naphtylenoxyd $CH_3.CH(C_{10}H_6)_2O$ 1973.

Pyridingruppe.

Pyridin 810, 887, 888, 1313, 1457, 1864, 1974, 1975, 1976, 1977, 1987, 1988, 1992.
Pyridinoxalat $C_7H_7O_4N$ 1368.
Dibrombernsteinsaures Pyridin 982.
Pyridiniumzinkbromid $(C_5H_5N)_2ZnBr_4$ 352.
Zinknitratpyridin $Zn(NO_3)_2.2Pyr.2H_2O$ 351, 1975.
Verbb. des Zinkrhodanids mit Pyridin 1235.
Pyridiniumzinkrhodanid $(C_5H_5N)_2Zn(SCN)_4$ 352.
Dipyridinzinkrhodanid $Zn(SCN)_2.2C_5H_5N$ 352.
Tetrapyridinzinkrhodanid $Zn(SCN)_2.4C_5H_5N$ 352.
Cadmiumnitratpyridin $Cd(NO_3)_2.2Pyr.2H_2O$ 351, 1975.
Verbb. des Cadmiumrhodanids mit Pyridin 1235.
Pyridincadmiumrhodanid $(C_5H_5N)Cd(SCN)_2$ 351, 1235.
Tetrapyridincadmiumrhodanid $Cd(SCN)_2.4C_5H_5N$ 352.
Cadmiumrhodanidpyridin $Cd(SCN)_2.2C_5H_5N$ 352.
Nickelrhodanidpyridin $Ni(SCN)_2.4C_5H_5N$ 351, 1235.
Pyridiniumkobaltbromid $(C_5H_6N)_2COBr_4.2H_2O$ 352.
Kobaltbromidtetrapyridin $CoBr_2.4Pyr$ 351, 1975.
Kobaltacetylacetonpyridin $Co.2C_5H_7O_2(C_5H_5N)_2$ 348.
Dipyridinmanganobromid 351.
Hexapyridinmanganbromid 351.
Mangannitratpyridin $Mn(NO_3)_2.2Pyr.2H_2O$ 351, 1975.
Verbb. des Manganrhodanids mit Pyridin 1235.
Manganrhodanidtetrapyridin 351.
Bleirhodanidpyridin $Pb(SCN)_2.2C_5H_5N$ 351, 1235.
Kupfernitratpyridin $Cu(NO_3)_2.4C_5H_5N$ 351, 1975.
Kupfercyanürcyanidpyridin $Cu(CN)_4+5C_5H_5N$ 770.
Kupferrhodanürpyridin $CuSCN.2C_5H_5N$ 351, 1235.
Silberrhodanidpyridin $AgSCN.C_5H_5N$ 351, 1235.
Pyridinchlormolybdänat $MoOCl_3(OH).C_5H_5N.2H_2O$ 726.
Platodiammoniakdipyridinchlorüre 800.
α-Platopyridinamminchlorür 800.
α-Platoammoniakpyridinchlorür 800.
Platosemipyridinäthylsulfinchlorür 800.
Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür 800.
Platosemidiamminsemipyridinchlorür 800.
Bromcyanpyridin 1985.
Pyridinjodmethylat 1262.
α-β-Bromäthylpyridin C_7H_8NBr 1981.
α-β-Jodäthylpyridin C_7H_8NJ 1981.
α-β-Jodpropylpyridin $C_5H_4N.CH_2.CHJ.CH_3$ 1982.
Phenylpyridiniumchlorid $C_{11}H_{10}NCl$ 1985.
o-Chlorphenylpyridiniumchlorid $C_{11}H_9Cl_2N$ 1985.
p-Chlorphenylpyridiniumchlorid $C_{10}H_9Cl_2N$ 1985.
2, 6, 4-Dibromchlorphenylpyridiniumbromid $C_{11}H_7Br_3ClN$ 1985.
s-Tribromphenylpyridiniumbromid $C_{11}H_7Br_4N$ 1985.
Tribromphenylpyridiniumperbromid $C_{11}H_7Br_6N$ 1984, 1985.
2, 4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid $C_6H_3(NO_2)_2N(Cl)C_5H_5$ 1984, 1985.
2, 4-Dinitrophenylpyridiniumbromid $C_6H_3(NO_2)_2N(Br)C_5H_5$ 1985.

2, 4-Dinitrophenylpyridiniumperjodid $C_6H_3(NO_2)_2NC_5H_5J_2$ 1985.
2, 4-Dinitrophenylpyridiniumdichromat $[C_6H_3(NO_2)_2NC_5H_5]_2Cr_2O_7$ 1985.
Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat $C_6H_3(NO_2)_2N[OC_6H_3(NO_2)_2]C_5H_5$ 1985.
Pyridoniumchlorid C_7H_8NCl (+ H_2O) 1981.
Pyridoniumbromid C_7H_8NBr (+ H_2O) 1981.
Pyridoniumjodid C_7H_8NJ 1981.
Phenylpyridoniumchlorid $C_{11}H_{10}NCl$ 1975.
Phenylpyridoniumbromid 1975.
o-Tolylpyridoniumbromid 1976.
m-Tolylpyridoniumbromid 1976.
p-Tolylpyridoniumbromid 1976.
2, 6-Dibrom-4-nitrophenylpyridoniumbromid $C_{11}H_7N_2O_2Br_3$ 1976.
Dibrom-p-nitrophenylpyridoniumperbromid $C_{11}H_7O_2N_2Br_5$ 1976.
Nitrophenylpyridoniumchlorid $C_{11}H_9O_2N_2Cl$ 1976.
p-Dimethylaminophenylpyridoniumbromid 1976.
p-Methoxyphenylpyridoniumbromid 1976.
α-Naphtylpyridoniumchlorid 1975.
Pyridinderivat $C_{15}H_8N_2ONH$ 2024.
α-Picolin 1313, 1314, 1982.
β-Picolin 1313.
γ-Picolin 1313.
Lutidin 1314.
α, α'-Dimethylpyridin (α, α'-Lutidin) 1313.
α, β'-Dimethylpyridin (α, β'-Lutidin) C_7H_9N 1313, 1980.
α, γ-Dimethylpyridin 1313, 1981, 1995.
β, β'-Dimethylpyridin C_7H_9N 1313, 1981.
α, γ, α-Collidin 1313.
γ-Methyl-β-äthylpyridin 1994.
α, β, γ, β'-Tetramethylpyridin 1313.
Parvolin 1313.
3-Chlorpyridin 1949.
Dichlorpyridin $C_5H_3NCl_2$ 1864.
β-Pyridinsulfosäure 1977.
Monomethylol-α-picolin (Picolylalkin) $C_5H_4N.CH_2.CH_2OH$ 1982.
α-Picolylalkin 1981.
α-Picolylmethylalkin 1982.
Dimethylol-α-pyridylmethan 1987.
Dimethylol-α-picolin $C_5H_4N.CH(CH_2OH)_2$ 1982.
Dimethylol-α-picolinjodmethylat 1982.
Monoacetyldimethylol-α-picolin $C_5H_4N.CH(CH_2OH)(CH_2OCOCH_3)$ 1983.
Dibenzoyldimethylol-α-picolin $C_5H_4N.CH(CH_2OCOC_6H_5)_2$ 1983.
Methylenmethylol-α-picolin $C_5H_4N.C(:CH_2).CH_2OH$ 1983.
Methylenmethylolacetat-α-picolin $C_5H_4N.C(:CH_2)(CH_2OCO.CH_3)$ 1983.
Methylenmethylolacetat-α-picolindibromid $C_5H_4N.CBr(CH_2Br)(CH_2OCO.CH_3)$ 1983.
Methylenmethylolbenzoat-α-picolin $C_5H_4NC(:CH_2)(CH_2OCO.C_6H_5)$ 1983.
Trimethylol-α-picolin $C_5H_4N.C(CH_2OH)_3$ 1983.
γ-Monomethylolmethyl-β-äthylpyridin 1991.
Chloralcollidin 1995.
α, β-Aminoäthylpyridin $C_5H_4N.CH_2CH_2.NH_2$ 1981.
α, β-Diäthylaminoäthylpyridin $C_5H_4N.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$ 1981.
α, β-Methylaminoäthylpyridin $C_5H_4N.CH_2.CH_2NHCH_3$ 1981.
β, β-Di-α-pyridyldiäthylamin $NH(C_2H_4.C_5H_4N)_2$ 1982.
Glutazin 1977.
Methylglutazin $C_6H_8O_2N_2$ 1978.
Dimethylglutazin $C_7H_{10}O_2N_2$ 1979.
Äthylglutazin $C_7H_{10}O_2N_2$ 1979.
2, 4, 6-Trioxypyridin 1977.
2, 4, 6-Trioxypyridinanhydrid $C_{10}H_8O_5N_2$ 1977.
2, 4, 6-Trioxy-5-methylpyridin $C_6H_7O_3N$ 1978.
2, 4, 6-Trioxy-3, 5-dimethylpyridin 1979.
2, 4, 6-Trioxy-5-äthylpyridin $C_7H_9O_3N$ 1979.
Methyloxypyridonverbindung $C_6H_7NO_2$ 1864.
N-Alkylpyridone 1980.
N-Methyl-α-thiopyridon C_6H_7NS 1980.
N-Methyl-α-thiopyridyljodmethylat $C_7H_{10}NSJ$ 1980.
α-Methylpyridylsulfid C_6H_7NS 1980.
N-Methyl-α-selenopyridon C_6H_7NSe 1980.
α-Methylpyridylselenid C_6H_7NSe 1980.
N-Methyl-γ-thiolutidon $C_8H_{11}NS$ 1980.
N-Methyl-γ-thiolutidontrioxyd $C_8H_{11}O_3NS$ 1980.
γ-Methyllutidylsulfid $C_8H_{11}NS$ 1980.
N-Methyl-γ-selenolutidon $C_8H_{11}NSe$ 1980.
γ-Methyllutidylselenid $C_8H_{11}NSe$ 1980.
N-Äthyl-γ-thiolutidin $C_9H_{13}NS$ 1980.
N-Äthyl-γ-selenolutidon $C_9H_{13}NSe$ 1980.
Pyridincarbonsäuren 1987, 1999.
Picolinsäure $C_5H_4N(COOH)$ 1983.
Isonicotinsäure $C_5H_4N(COOH)\gamma$ 1984.
α-Methylpicolinsäure 2000.
Lutidincarbonsäure 1984.
Lutidincarbonsäureester 1984.
Collidin-β-carbonsäure $C_9H_{11}NO_2$ 1995.
3-Chlorpyridin-5-carbonsäure $C_6H_4O_2NCl$ 1949.
2, 3-Dichlorpyridin-5-carbonsäure $C_6H_3O_2NCl_2 + H_2O$ 1949.

1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure $C_5H_4ON_2Br . CO_2H$ 1950.
1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester $C_7N_7O_3N_2Br$ 1949.
2-Oxy-3-chlorpyridincarbonsäure $C_6H_4O_3NCl$ 1949.
2-Oxy-3-chlorpyridin-5-carbonsäureester $C_7H_7O_3NCl$ 1949.
Bromoxynicotinsäuremethylester $C_7H_6O_3NBr$ 1949.
Glutazincyanid 1978.
Glutazincarbonsäureäthylester 1977.
Methylglutazincarbonsäuremethylester 1978.
Dimethylglutazincarbonsäureäthylester 1979.
Äthylglutazincarbonsäureäthylester 1979.
2, 4, 6-Trioxypyridin-3-carbonsäureester 1978.
2, 4, 6-Trioxypyridin-5-methyl-3-carbonsäureäthylester $C_9H_{11}O_5N$ 1978.
2, 4, 6-Trioxy-5-äthylpyridin-3-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_5N$ 1979.
Chinolinsäure 2026.
Chinolinsäureimidkalium $C_5H_3N(CO)_2NK$ 2026.
Chinolinglycinester $C_{11}H_{10}N_2O_4$ 2026.
Cinchomeronsäure $C_5H_3N(COOH)_2^{\alpha,\beta}$ 1983.
Isocinchomeronsäure $C_5H_3N(COOH)_2$ 1981.
Pyridin-β, β'-dicarbonsäure $C_5H_3N(COOH)_2$ 1981.
Lutidin-β, β-dicarbonsäure $C_9H_9NO_4$ 1984. 1995.
3, 3'-Dibrom-1, 1'-dipyridonyl-5, 5-dicarbonsäuremethylester $C_{14}H_{10}O_6N_2Br_2$ 1950.
Lutidintricarbonsäure 1995.
Nicotin 271, 1838, 1987, 1988, 1989.
N-β-Pyridylpyrrol 1987.
α, β-Pyridylpyrrol 1987.
Nicotyrin 1987.
α, β-Pyridyl-N-methylpyrroljodmethylat (Nicotyrinjodmethylat) 1987.
Jodnicotyrin 1988.
Dihydronicotyrin 1988.
α- und γ-Phenylpyridin 1987.
Phenyl-1, α-pyridyl-1-äthylen (Methylen-o, α-benzylpyridin) $C_{13}H_{11}N$ 1987.
Phenyl-γ-pyridyläthylen $C_{13}H_{11}N$ 1987.
α, γ-Diphenylpyridin 1196.
Phenyl-α-pyridylcarbinol $C_{12}H_{11}ON$ 1987.
Phenyl-γ-pyridylcarbinol $C_{12}H_{11}ON$ 1987.
Monomethylolphenyl-γ-pyridylmethan $C_{13}H_{13}NO$ 1987.
Dimethylolphenyl-γ-pyridylmethan $C_{14}H_{15}O_2N$ 1987.
Phenylmethyl-γ-oxypyridin (Phenylmethylpyridon) 1986.
Phenylmethylcyanoxypyridin 1986.
Phenyl-γ-pyridylketon 1987.
Benzalmerimidin (Benzalcinchomeronimidin) 1983.
Benzalmerid (Benzalcinchomeronid) 1983.
1, 3-Diketo-2-phenyl-2, 3-dihydro-6-pyrinden 1983.
4, β-Phenäthylpyridin-3-carbonsäure 1983.
4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäure 1983.
4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäureamid $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_5H_3N . CONH_2$ 1984.
Pyrophtalon 1987.
Isopyrophtalon 1987.
m-Nitrophenyldicyanglutaconimid (γ, m-Nitrophenyl-β, β'-dicyan-α, α'-dioxypyridin) $C_{13}H_6O_4N_4$ 1616.
p-Nitrophenyldicyanglutaconimid (p-Nitrophenyldicyandioxypyridin) $C_{13}H_6O_4N_4$ 1617.
NH_4-Salz des γ-Methoxyphenyldicyanglutaconimids $C_{14}H_{12}O_4N_4$ 1632.
γ-Dioxyphenyl-β, β'-dicyanglutaconimid 1632.
γ-Dimethoxyphenyl-β, β-dicyanglutaconimid $C_{15}H_{14}O_4N_4 + 2^1/_2 H_2O$ 1633.

Hydropyridine.

α, o-Tolylamino-o-tolyldihydro-α'-methylpyridoniumchlorid $C_{18}H_{23}N_2Cl$ 1975.
α, m-Tolylamino-m-tolyldihydropyridoniumbromid 1976.
α, p-Tolylamino-p-tolyldihydropyridoniumbromid 1976.
α, m-Nitrophenylamino-m-nitrophenyldihydropyridoniumbromid 1976.
α, p-Nitrophenylamino-p-nitrophenyldihydropyridoniumbromid $C_{17}H_{15}O_4N_4Br$ 1976.
α-Anilidophenyldihydropyridoniumbromid $C_{17}H_{17}N_2Br$ 1975.
Dimethylphenylaminodimethylphenyldihydropyridoniumbromid $C_{21}H_{25}N_2Br$ 1975.
α, 1, 3, 4-Trimethylphenylaminotrimethylphenyldihydropyridoniumbromid $C_{23}H_{29}N_2Br$ 1975.
α, p-Dimethylaminoanilido-p-dimethylaminophenyldihydropyridoniumbromid 1976.
α-Benzolazophenylaminobenzolazophenyldihydropyridoniumbromid $C_{29}H_{25}N_6Br$ 1975.
α, p-Sulfosäurephenylamino-o-phenyldihydropyridonium-p-sulfosäurebetaïn $C_{17}H_{16}O_6N_2S_2$ 1975.

α,p-Oxyphenylamino-p-oxyphenyldihydropyridoniumchlorid $C_{21}H_{25}O_2N_2Cl$ 1975.
α,o-Methoxyphenylamino-o-methoxyphenyldihydropyridoniumbromid 1976.
α,p-Methoxyphenylamino-p-methoxyphenyldihydropyridoniumbromid 1976.
α,p-Äthoxyphenylamino-p-äthoxyphenyldihydropyridoniumbromid 1975.
α,α-Naphtylamino-α-naphtyldihydropyridoniumbromid 1975.
Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester 1261.
Dihydrocollidindicarbonsäureester $C_{14}H_{21}NO_4$ 1261, 1607.
Piperidin 1371, 1457, 1863.
Piperidinpikrat $C_{11}H_{14}N_4O_7$ 1264.
N-Methylpiperidin 1990.
Cyanmethylpiperidin $C_7H_{12}N_2$ 1233.
Salicylidenbispiperidin $C_{17}H_{26}ON_2$ 1628.
Piperidylformiamid 1081.
Piperidinharnstoff 1990.
β-Bornylpiperidylcarbamid $C_{16}H_{18}N_2O$ 1716.
Piperylharnstoff $C_6H_{12}ON_2$ 1990.
Carbanilidopiperidin-N-oxyd $C_{12}H_{16}O_2N_2$ 1990.
Piperidylbutylthioharnstoff $C_{10}H_{20}N_2S$ 1198.
Benzoylpiperidin $C_{12}H_{15}NO$ 845, 1989.
Piperidylphenylbenzamidin 1519.
Piperyl-m-chlorphenylharnstoff $C_{12}H_{15}N_2OCl$ 1990.
Piperyl-p-chlorphenylharnstoff 1990.
Piperyltrichlorphenylharnstoff $C_{12}H_{13}N_2OCl_3$ 1990.
Piperyl-m-bromphenylharnstoff $C_{12}H_{15}N_2OBr$ 1990.
Piperyltribromphenylharnstoff $C_{12}H_{14}N_2Br_3$ 1990.
Piperyl-1, 2, 5-nitrotoluylharnstoff $C_{13}H_{17}N_3O_3$ 1990.
Pyrogallolkohlensäurepiperidid $C_5H_{10}N . CO . O . C_6H_3(OH)_2$ 1475.
Piperidoacetonitril $C_7H_{12}N_2$ 1520.
α-Piperidinopropionitril $C_8H_{14}N_2$ 1521.
Dipiperidooxalsäuredimethylester $C_{14}H_{26}O_4N_2$ 1395.
α-Piperidinophenylacetonitril $C_{13}H_{16}N_2$ 1521.
α-Piperidino-o-oxyphenylacetonitril $C_{13}H_{16}N_2$ 1521.
α-Piperidino-p-methoxyphenylacetonitril $C_{14}H_{18}N_2O$ 1521.
α-Piperidinostyrylacetonitril (α-Piperidinocinnamylcyanid) $C_{15}H_{18}N_2$ 1521.
Piperidon $C_9H_{15}NO$ 1728.
Dibrom-o-oxybenzylpiperidin 1458.
Dibrom-o-oxybenzylpiperidinacetat $C_{14}H_{17}O_2NBr_2$ 1458.
Dibrom-o-oxybenzylpiperidinbenzoat $C_{19}H_{19}O_2NBr_2$ 1458.
β-Piperidbenzylacetylaceton $C_{17}H_{23}O_2N$ 1672.
Piperidinbenzylidenacetophenon $C_{20}H_{21}ON$ 1662.
Piperidinmethoxybenzoylstyren $C_{21}H_{23}O_2N$ 1663.
Dipiperidinbenzylacetophenon $C_{25}H_{32}ON_2$ 1662.
4-Piperidino-3'-bromdinitrobenzophenon $C_{18}H_{16}O_5N_3Br$ 1654.
3, 3'-Dipiperidinodinitrobenzophenon $C_{23}H_{26}O_5N_4$ 1654.
Thymolalkoholpiperidid $C_{17}H_{25}ON$ 1992.
Methylenpiperidid des Thymolquecksilberchlorids 1992.
o-Thymotinpiperidid $C_{16}H_{23}ON$ 1992.
o-Bromthymotinpiperidid $C_{16}H_{24}ONBr$ 1992.
p-Bromthymotinpiperidid 1992.
Methylpiperidin-N-oxyd (Jodhydrat) $C_6H_{14}ONJ$ 1990.
Methyl-o-thymotinpiperidid $C_{17}H_{27}ON$ 1992.
Thymotin-α-methylpiperidid $C_{17}H_{27}ON$ 1992.
Carvacryl-α-methylpiperidid 1992.
Pipecolylmethylalkin 1982.
Pipecolylalkinchlorid $C_7H_{14}ClN$ 1982.
Pipecolylalkinbromid $C_7H_{14}BrN$ 1982.
Pipecolylalkinjodid $C_7H_{14}JN$ 1982.
Pipecolylmethylalkinjodid 1982.
Coniceïne 1982.
α-Coniceïn $C_8H_{15}N$ 1982.
ε-Coniceïn 1982.
Conhydrin 1982.
Pseudoconhydrin 1982.
α,β'-Dimethylpiperidin $C_5H_9N(CH_3)_2$ 1981.
N-Nitroso-α,γ-dimethylpiperidin 1981.
Methylolhexahydrocollidin 1991.
Äthylentrimethylendiperidid-d-bromcamphersulfonate 1993.
Chinuklidin 1990.
β-Äthylchinuklidin 1990, 1991.
Aktives β-Äthylchinuklidin $C_9H_{17}N$ 1991.
Benzylpiperidin 1989.
Benzylpiperidin-N-oxyd (Chlorhydrat) $C_{12}H_{18}ONCl$ 1990.
Triphenylpiperidon $C_{23}H_{21}ON$ 1992.
l-Stilbazolin 1992.
Isostilbazolin $C_{13}H_{19}N$ 1992.
d-Stilbazolin 1992.
Thymotincopellidid 1992.
Coniin-N-essigsäuremethylester $C_{11}H_{21}NO_2$ 1991.
Coniniumjodid 1991.
N-Isoamylconiin $C_{13}H_{27}N$ 1991.
N-Benzylconiin $C_8H_{16}NC_7H_7$ 1991.
Benzylmethylconiniumjodide $C_{16}H_{26}NJ$ 1991.
Äthylbenzylconiniumjodid $C_{17}H_{28}NJ$ 1991.

Isoamylbenzylconiniumjodide $C_{20}H_{34}NJ$ 1991.
Dibenzylconiniumjodid $C_{15}H_{22}NJ$ 1991.
Essigsäuremethylesterbenzylconiniumjodide $C_{18}H_{30}NO_2J$ 1991.

Chinolingruppe.

N-α-Dimethyldihydrochinolin $C_{11}H_{13}N$ 2001.
N-Methyl-α-phenyldihydrochinolin 2001.
Tetrahydrochinolin 1372, 1457, 2001.
N-Methyltetrahydro-o-toluchinolin 2002.
N-Methyl-α-phenyltetrahydrochinolin $C_{16}H_{17}N$ 2001.
Tetrahydrochinolylbutylthioharnstoff $C_{14}H_{20}N_2S$ 1198.
Benzoyltetrahydrochinolin 1989.
6 (?)-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}N_2O_2$ 2002.
6, 8-Dinitro-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin $C_9H_9N_3O_4$ 2002.
1-Phenylsulfo-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin 2002.
6, 8-Dinitro-1-phenylsulfo-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin $C_{15}H_{13}N_3O_6S$ 2003.
1-Phenylsulfo-2-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{17}NO_2S$ 2003.
Dibrom-o oxybenzyltetrahydrochinolin $C_{16}H_{15}ONBr_2$ 1372.
6, 8-Dinitro-1, 2, 3, 4-tetrahydro-2-ketochinolin 2002.
1, 2, 3, 4-Tetrahydrochinolin-1-carbonsäuremethylester 2002.
6 (?)-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{12}N_2O_4$ 2002.
6 (?)-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäureäthylester $C_{12}H_{14}N_2O_4$ 2002.
6, 8-Dinitro-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{11}N_3O_6$ 2002.
6, 8-Dinitro-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäureäthylester $C_{12}H_{13}N_3O_6$ 2002.
2-Methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin-1-carbonsäuremethylester $C_{12}H_{15}NO_2$ 2003.
Tetrahydrochinolyl-p-propionsäure $C_{12}H_{15}NO_2$ 2000.
Chinolin 887, 888, 1974, 1993, 1998.
Chinolinchlormolybdänat $MoOCl_3(OH) . C_9H_7N . 2H_2O$ 726.
Chinolinoxalat $C_{11}H_9O_4N$ 1368.
Dibrombernsteinsaures Chinolin 982.
Chinolintartrat 1998.
Pyrogallolcarbonatchinolin $C_{16}H_{11}O_4N$ 1475.
Chinolinalkylhaloide 1998.
Jodalkylat des Chinolins 1262.
Chinoliniumbasen 1993.
Chinaldin 1994.
Dibrombernsteinsaures Chinaldin 982.
o-Toluchinolin 2002.
o-Toluchinolinjodmethylat 2002.
p-Toluchinolin (6-Methylchinolin) $C_9H_6N . CH_3$ 1993.
Lepidin 1994.
Lepidinäthyljodid $C_{12}H_{14}NS$ 1997.
αγ-Dimethylchinolin 1994.
6, 6′-Bichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$ 1290.
2, 7-Dichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$ 2000.
α-Phenylchinolin 2000, 2001.
2-Benzylchinolinjodmethylat 2009.
Phenylnaphtochinolin 1615.
o-Chlorchinaldin (8-Chlor-2-methylchinolin) 1994.
m-(oder α-)Chlorchinaldin (5- oder 7-Chlor-2-methylchinolin) $C_{10}H_8NCl$ 1994.
p-Chlorchinaldin (6-Chlor-2-methylchinolin) $C_9H_5N . Cl . CH_3$ 1994.
p-Bromchinaldin (6-Brom-2-methylchinolin) $C_{10}H_8Br$ 1994.
Chinolinäthylmagnesiumbromid $C_{11}H_{12}NMgBr$ 1993.
α-Phenylbromchinolin $C_{15}H_{10}NBr$ 2001.
Chinolinphenylmagnesiumbromid $C_{15}H_{12}NMgBr$ 1993.
α-Phenyl-β-bromchinolin-N-methylbromid 2001.
6, 8-Dinitrochinolin $C_9H_5N_3O_4$ 2002.
6, 8-Dinitrochinolinjodmethylat 1262.
o-Nitro-p-toluchinolin (8-Nitro-6-methylchinolin) $C_{10}H_8NO_2$ 1993.
o-Nitro-p-methylchinaldin (8-Nitro-2,6-dimethylchinolin) $C_{11}H_{10}N_2O_2$ 1994.
a p-Dimethylaminophenyl-β-naphtochinolin $C_{21}H_{18}N_2$ 1622.
Vioform (Jodchloroxychinolin) 1998.
Diaphtol (Chinaseptol. Oxychinolinsulfosäure) 1998.
Chinosol (Oxychinolinsulfosaures Kalium) 1998.
Diaphterin (Oxychinolinsulfophenylat) 1998.
Argentol (Oxychinolinsulfosaures Silber) 1998.
Loretin (Jodoxychinolinsulfosäure) 1998.
p-Methoxylepidin 1994.
p-Methoxy-αγ-dimethylchinolin $C_{12}H_{13}ON (+ 2H_2O)$ 1995.
Chloral-αγ-dimethylchinolin $C_{12}H_{12}Cl_3ON$ 1995.
α-Äthanollepidin 1994.
α-Dimethylolmethyllepidin $C_{12}H_{15}O_2N$ 1995.
Chlorallepidin $C_9H_6N(CH_2 . CHOH . CCl_3)$ 2000.
α-Oxy-β-phenylchinolin 1584.
αα-Dichinolylketon $CO(C_9H_6N)_2$ 2000.

Polyoxyanthrachinonchinoline 1706.
Chinolin-α-carbonsäure 2000.
Cinchoninsäure 1994.
Chinaldinsäure 1994, 2000.
γ-Methylchinolin-α-carbonsäure 1994.
α-Methylchinolin-γ-carbonsäure (Aniluvitoninsäure) 1994.
Lepidin-α-carbonsäure $C_{11}H_9O_2N$ 1994.
Chinolyl-γ-propionsäure $C_{12}H_{11}NO_2$ 2000.
Chinolyl-γ-acrylsäure 2000.
Lepidinacrylsäure $C_{13}H_{11}NO_2$ 1995.
γ-Oxy-β-chinolincarbonsäure (Kynurensäure) 1894.
Chinolylacetophenon-o-carbonsäure 1995.
Dinitro-αp-dimethylaminophenyl-β-naphtocinchoninsäure $C_{22}H_{16}O_6N_4$ 1623.
αp-Dimethylaminophenyl-β-naphtocinchoninsäure $C_{22}H_{18}O_2N_2$ 1622.
Phenylnaphtochinolindicarbonsäure 1615.
Chinophtalon $C_{22}H_{13}O_2N$ 1995, 1996, 1997.
α-Chinophtalin 1996.
β-Chinophtalin 1996.
Chinophtalide 1996.
Chinophtalidine 1996.
Chinolylindandion 1995.
Isochinophtalon 1995.
Monobromisochinophtalon $C_{18}H_{10}O_2NBr$ 1996.
Chinaldylenphtalid 1995.
αγ-Dimethylchinolinphtalon 1995.
p-Methoxy-αγ-dimethylchinolinphtalon $C_{20}H_{15}O_3N$ 1995.
Chinophtalonfarbstoff 1997.
Diäthylcyanin 1997.
Dijoddiäthylcyanin 1998.
Äthylrot (Diäthylisocyanin) $C_{22}H_{25}N_2J$ 1997.
Äthylrotdijodid $C_{23}H_{25}N_2J_3$ 1997.
Diäthylisocyaninnitrat $C_{23}H_{25}N_2NO_3$ 1997.
Chinaldincyanin 1998.

Isochinolingruppe.

Tetrahydroisochinolylbutylthioharnstoff 1198.
N-Methyltetrahydroisochinolin 2009.
1, 3, 4-Triketo-N-methyltetrahydroisochinolin 2009.
1-Benzyliden-N-methyl-1,2-dihydroisochinolin 2009.
Isochinolinreihe 1859.
Jodalkylat des Isochinolins 1262.
1-Benzylisochinolin $C_{16}H_{13}N$ 2009.
1-Benzylisochinolinjodmethylat $C_{17}H_{10}NS$ 2008.
Dichlorisochinolin $C_9H_5NCl_2$ 1999.
Isocarbostyrilderivate 1999.
3-Äthyl-4-oxy-1-chlorisochinolin $C_{11}H_{10}ONCl$ 1999.
3-Äthyl-4-methoxy-1-chlorisocarbostyril $C_{12}H_{12}ONCl$ 1999.
3-Phenylisocarbostyril $C_{15}H_{11}ON$ 1999.
3-Phenyl-4-oxy-1-chlor-isochinolin $C_{15}H_{10}ONCl$ 1999.
3-Phenyl-4-methoxy-1-chlorisochinolin 1998.
Oxyisocarbostyril (Dioxyisochinolin) $C_9H_7O_2N$ 1998, 1999.
1, 6- oder 1, 7-Dioxyisochinolin 1999.
3-Äthyl-4-oxyisocarbostyril 1998.
3-Äthyl-4-methoxyisocarbostyril $C_{12}H_{13}O_2N$ 1999.
3-Isopropyl-4-oxyisocarbostyril $C_{12}H_{13}O_2N$ 1999.
3-Isobutyl-4-oxyisocarbostyril $C_{13}H_{15}O_2N$ 1999.
3-Phenyl-4-oxyisocarbostyril 1998.
3-Phenyl-4-methoxyisocarbostyril $C_{16}H_{13}O_2N$ 1999.
3-Phenyl-4-äthoxyisocarbostyril $C_{17}H_{15}O_2N$ 1999.
3-Phenyl-4-methoxy-1-chlorisocarbostyril 1999.
1-Benzyl-6, 7-dimethoxyisochinolinjodmethylat $C_{19}H_{20}O_2NJ$ 2009.
Trioxyisochinolin $C_9H_7O_3N$ 1999.
1, 4, 6- oder 1, 4, 7-Trioxyisochinolin 1999.
Methyltrioxyisochinolin $C_{10}H_9O_3N$ 1999.
3-Methyl-1, 4, 6- (oder 1, 4, 7-) trioxyisochinolin 1999.
6- (oder 7-) Äthoxy-4-oxy-3-methylisocarbostyril 1999.
Äthoxymethyloxyisocarbostyril $C_{12}H_{13}O_3N$ (+ H_2O) 1999.
Dimethoxyisochinolon $C_{12}H_{13}NO_3$ 1861.
N-Methyl-6, 7-dimethoxyisochinolon $C_{12}H_{13}O_3N$ 1861, 2009.
N-Äthyl-6, 7-dimethoxyisochinolon $C_{13}H_{15}O_3N$ 2009.
6, 7-Dioxy-N-benzyl-1-isochinolon $C_{16}H_{13}NO_3$ 1860.
6, 7-Dimethoxy-N-benzyl-1-isochinolon $C_{18}H_{17}NO_3$ 1860, 1861.
4-Oxy-3-propionylisocarbostyril $C_{12}H_{11}NO_3$ 1189.
6-(oder 7-) Oxalkyl-4-oxyisocarbostyril-3-carbonsäureester 1999.
Methoxyoxyisocarbostyrilcarbonsäuremethylester $C_{12}H_{11}O_5N$ 1999.
Äthoxyoxyisocarbostyrilcarbonsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_5N$ 1999.

-Methylisochinophtalon $C_{19}H_{13}O_2N$ 1996.
-Methylisochinophtalon $C_{19}H_{13}O_2N$ 1996.
-p-Dimethylisochinophtalon $C_{20}H_{15}O_2N$ 1996.
-p-ana-Trimethylisochinophtalon $C_{21}H_{17}O_2N$ 1996.
Naphtoisochinophtalon 1996.

Acridingruppe.

ethylendihydrocyklamine 2006.
Keto-3-oxy-5, 10-dihydroacridin $C_{13}H_9O_2N$ 2004.
Amino-5-oxy-3, 7, 10-trimethyldihydroacridin $C_{16}H_{18}ON_2$ 2004.
-Methyl-ms-äthyl-ms-phenyldihydroacridin $C_{22}H_{21}N$ 2001.
s-Benzyliden-N-methyldihydroacridin 2008.
s-Oxydihydro-N-methyl-ms-phenylacridin 2005.
s-Benzyliden-N-methyl-ms-dihydroacridin 2006.
hydrid des Phenylaminotriphenylcarbinols (meso-Diphenylhydroacridin) $C_{25}H_{19}N$ 1495.
etyl-meso-diphenylhydroacridin $C_{27}N_{21}O$ 1495.
cton der Oxydihydromethylphenylacridincarbonsäure $C_{21}H_{35}O_2N$ 2006.
ridin 2003, 2004, 2006, 2007.
ridindichlorid 2003.
ridindibromid $C_{13}H_9NBr_2$ 2003.
ridintetrabromid 2003.
ridindijodid $C_{13}H_9NJ_2$ 2003.
ridinjodmethylat $C_{13}H_9N, CH_3J$ 2005.
Methylacridiniumpikrat $C_{20}H_{14}N_4O_7$ 2005.
Iethylacridin 1905.
Iethylacridindichlorid $C_{14}H_{11}NCl_2$ 2003.
Iethylacridindibromid $C_{14}H_{11}NBr_2$ 2003.
Iethylacridindijodid $C_{14}H_{11}NJ_2$ 2003.
xamethylacridindichlorid $C_{19}H_{21}NCl_2$ 2003.
romhexamethylacridin 2003.
lekamethyldiacridindibromid $C_{38}H_{42}N_2Br_2$ 2003.
lekamethyldiacridinhexabromid $C_{38}H_{42}N_2Br_6$ 2003.
lekamethyldiacridinhexajodid $C_{38}H_{42}N_2J_6$ 2003.
cetamino-3-7-dimethylacridin 2003.
taminodimethylacridiniumjodid $C_{18}H_{19}ON_2J$ 2003.
Diamidoacridinfarbstoffe 2004.
Acridingelb 2004.
Benzoflavin 2004.
Metaamidobenzoflavin 2004.
N-Methylacridon $C_{13}H_8ONCH_3$ 2005, 2006.
Chloroxyacridon $C_{13}H_8O_2NCl$ 1617.
Chloroxyacridonmethyläther $C_{14}H_{10}O_2NCl$ 1617.
Chloroxyacridonbenzyläther $C_{13}H_7ClO_2N . C_7H_7$ 1617.
Benzoyloxyacridon $C_{20}H_{13}O_3N$ 2004.
Oxyacridonschwefelsäure 2004.
Phenylacridon $C_{19}H_{13}N$ 1495, 2004.
Phenylacridinpikrat 1495.
ms-Benzylacridin $C_{20}H_{15}N$ 2006.
ms-Phenylacridin-N-methyliumsalze 2005.
ms-9-p-oxyphenylacridinsulfosaures Natrium $C_{19}H_{12}ON, SO_3Na$ 2005.
ms-9-o-Oxyphenylacridin $C_{19}H_{13}ON$ 2004.
ms-9-p-Oxyphenylacridin $C_{19}H_{13}ON$ 2005.
ms-9-Di-m-phenylacridinäther $C_{38}H_{24}ON_2$ 2005.
ms-Phenylacridin-o-carbonsäure 2005.
ms-Phenylacridin-o-carbonsäuremethylester $C_{21}H_{15}O_2N$ 2006.
N-Methyl-ms-phenylacridinium-o-carbonsäuremethylester, Jodmethylat $C_{22}H_{18}O_2NJ$ 2006.
Betaïn der N-Methylphenylacridincarbonsäure 2006.
Naphtoacridin 2007.
1, 2-Naphtacridin $C_{17}H_{11}N$ 2007.
2, 1-Naphtacridin 2007.
α-Chrysidin 2007.
β-Chrysidin 2007.
α-Naphtacridindichlorid $C_{21}H_{13}NCl_2$ 2003.
3'-Amino-1, 2-naphtacridin $C_{17}H_{12}N_2$ 2007.
7-Oxy-1, 2-naphtacridin $C_{17}H_{11}ON$ 2007.
10-Methyl-1, 2-naphtacridol $C_{18}H_{15}ON$ 2007.
Dinaphtacridin 1260.
Di-α-naphtacridinhexabromid $C_{42}H_{26}N_2Br_6$ 2003.
Di-α-naphtacridinhexajodid $C_{42}H_{26}N_2J_6$ 2003.
Di-β-naphtacridindichlorid $C_{42}H_{26}N_2Cl_2$ 2003.
Di-β-naphtacridinhexabromid $C_{42}H_{26}N_2Br_6$ 2003.
β-Naphtacridindijodid $C_{21}H_{13}NJ_2$ 2003.
α-Naphtophenanthridin 2007.
β-Naphtophenanthridin 2008.
α-Naphtophenanthridon $C_{17}H_{11}NO$ 2008.
β-Naphtophenanthridon 2008.

Oxazin- und Thiazingruppen.

Tetrahydro-m-oxazin 1179.
Triphenyldihydronaphtometoxazin 1379.
Phenoxazinkörper $C_{15}H_{14}O_3N_2$ 1466.
Dichlorhydrat des Dihydroxyphenoxazinkörpers $C_{15}H_{16}O_3N_2 . 2\,HCl$ 1467.
Diacetyldihydrophenoxazin $C_{15}H_{14}O_3N_2(COCH_3)_2$ 1467.
Triacetylderivat des Dihydrophenoxazins 1467.
Oxazinderivate der Anthrachinonreihe 1706.
Aminophenonaphtoxazon 1261.
Muscarin 1178, 2156.
Tetrabromdimethylamidothiazon 2015.
Methylenblau 137, 2015.
Methylenviolett 2016.
Toluylenrot 2010.
Neutralviolett 2011.
Nilblaubase 100, 1798.
Immedialreinblau 2015.

Pyridazingruppe.

3, 6-Dimethylhexahydropyridazin (3, 6-Dimethylpiperidazin) $C_6H_{14}N_2$ 2016.
3,6-Dimethyl-4,5-dihydropyridazin-4-monocarbonsäureester $C_9H_{14}N_2O_2$ 968.
2-Methyl-1, 5-diphenyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-3-carbonsäure $C_{18}H_{16}N_2O_2$ 2017.
2-Methyl-1, 5-diphenyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-3-carbonsäure-äthylester $C_{20}H_{20}N_2O_2$ 2016, 2017.
4-Imino-6-keto-1, 5-dihydropyridazin-5-carbonsäureäthylester 1977.
3, 6-Dimethyldihydropyridazin-4, 5-dicarbonsäurecyklohydrazid 1916.
Tetrabenzoyl-3, 6-dimethyldihydropyridazin-4, 5-dicarbonsäurecyklohydrazid 1916.
2, 5-Dimethyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-1, 3-dicarbonsäure-1-amid-3-äthylester $C_{10}H_{15}N_3O_3$ 2016, 2017.
Methylphenyldihydropyridazindicarbonsäureäthylesteranilid $C_{21}H_{21}N_3O_3$ 2017.
2-Methyl-5-phenyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-1, 3-dicarbonsäure-1-amid-3-Äthylester $C_{15}H_{17}N_3O_3$ 2016, 2017.
3, 6-Dimethylpyridazin 2016.
Dimethylpyridazinmonocarbonsäureester 2016.
3, 6-Dimethyl-pyridazin-4-monocarbonsäureester $C_9H_{12}N_2O_2$ 968.

Pyrimidingruppe.

Äthenyltrimethylendiamin (μ-Methyltetrahydropyrimidin) 2021.
Diphenylmethyltetrahydropyrimidin 1676.
Acetyldiphenylmethyltetrahydropyrimidin 1676.
Pyrimidin 2019, 2020, 2022.
2-Methylpyrimidin 2018.
2, 6-Methylchlorpyrimidin $C_5H_5N_2Cl$ 2018.
2, 4, 6-Trichlorpyrimidin 2018.
2-Methylpyridamin $C_5H_6N_2$ 2018.
2, 6-Methylamidopyridamin $C_5H_7N_3$ 2018.
2, 4, 6-Triaminopyrimidin $C_4H_7N_5$, Sulfat $C_4H_9N_5SO_4$ 1231.
2, 4, 5, 6-Tetraaminopyrimidin $C_4H_8N_6$, Sulfat $C_4H_{10}N_6SO_4$ 1231.
2, 6-Methyloxypyrimidin $C_5H_6N_2O$ 2018.
2-Oxy-4, 6-dimethylpyrimidin 2020.
Sauerstoffäther der p-Oxypyrimidine 1410.
μ-Methoxy-α-methyl-γ-oxypyrimidin $C_6H_8O_2N_2$ 1410.
μ-Äthyloxy-α-methyl-γ-oxypyrimidin $C_7H_{10}O_2N_2$ 1410.
μ-Methoxymethyl-β-äthyl-γ-oxypyrimidin $C_8H_{12}O_2N_2$ 1411.
2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin $C_5H_7ON_3$ 2019.
2-Oxy-4, 6-diaminopyrimidin $C_4H_6ON_4$ 2020.
Monoformyl-1, 3-dimethyl-4, 5-diamido-2, 6-dioxypyrimidin 2019.
1, 3-Diäthyl-4-imino-2, 6-dioxypyrimidin $C_8H_{13}O_2N_3$, Isonitrosoverb. $C_8H_{12}O_3N_4$ 1230.
1, 3-Diäthyl-1, 4, 5-diamino-2, 6-dioxypyrimidin, Formaldehydderivat: $C_9H_{14}O_2N_4$ 1230.
4-Amino-6-oxy-2-thiopyrimidin oder 4-Amino-2-thiouracil $C_4H_5N_3OS$, Nitrosoverb. $C_4H_4N_4O_2S$ 1227.
4, 6-Diamino-2-thiopyrimidin $C_4H_6N_4S$ 1227.
4, 5, 6-Triamino-2-thiopyrimidin $C_4H_7N_5S$, Monoformylverb. $C_5H_7N_5OS$ 1227.
4, 5-Diamino-6-oxy-thiopyrimidin oder 4, 5-Diamino-2-thiouracil $C_4H_6N_4OS$, Monoformylverb. $C_5H_6N_4O_2S$ 1227.
2-Methylmercapto-4, 6-dimethylpyrimidin $C_6H_{10}N_2S$ 2020.
2-Methylmercapto-4,6-dichlorpyrimidin $C_5H_4N_2SCl_2$ 2020.
2-Äthylmercapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin $C_7H_9N_2SCl$ 2020.

2-Äthylmercapto-5-brom-6-chlorpyrimidin $C_6H_6N_2SClBr$ 2021.
2-Äthylmercapto-5-brom-6-aminopyrimidin $C_6H_8N_3SBr$ 2021.
2-Äthylmercapto-5-methyl-6-aminopyrimidin $C_7H_{11}N_3S$ 2020.
2-Methylmercapto-4-chlor-6-aminopyrimidin $C_5H_6N_3SCl$ 2020.
2-Methylmercapto-4-chlor-5-methyl-6-methylaminopyrimidin $C_7H_{10}N_3SCl$ 2020.
2-Methylmercapto-4,6-diaminopyrimidin $C_5H_8N_4S$ 2020.
2-Methylmercapto-4-chlor-5-methyl-6-äthoxypyrimidin $C_8H_{11}ON_2SCl$ 2020.
2-Äthylmercapto-6-äthoxypyrimidin $C_8H_{12}ON_2S$ 2020.
2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin $C_7H_{10}ON_2S$ 2020.
2-Äthylmercapto-5-brom-6-oxypyrimidin $C_6H_7ON_2SBr$ 2021.
2-Äthylmercapto-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin $C_{13}H_{13}O_2N_3S$ 2019.
2-Äthylmercapto-5-phtalimido-6-oxypyrimidin $C_{14}H_{11}O_3N_3S$ 2019.
2-Methylmercapto-4, 6-dioxy-5-methylpyrimidin $C_6H_8O_2N_2S$ 2020.
2-Methylmercapto-4, 6-dioxy-5-äthylpyrimidin $C_7H_{10}O_2N_2S$ 2020.
4-Chlorcytosin $C_4H_4ON_3Cl$ 2020.
5-Bromcytosin $C_4H_4ON_3Br$ 2021.
Nitrocytosin $C_4H_4O_3N_4$ 2021.
5-Methylcytosin $(C_5H_7ON_3)_2 . H_2O$ 2020.
5-Methylcytosinmonohydrochlorid $C_5H_7ON_3 . HCl$ 2020.
Pyrimidin-5-carbonsäure $C_5H_4N_2O_2$ 2022.
Pyrimidin-5-dicarbonsäure $C_6H_4N_2O_4 + H_2O$ 2022.
Phenylpyrimidin 1196.
2-Phenyl-4-amino-6-oxypyrimidin $C_{10}H_9N_3O$ 1227.
2-Phenyl-4, 5-diamino-6-oxypyrimidin $C_{10}H_{10}N_4O$ 1227.
2-Phenylhypoxanthin $C_{11}H_8N_4O$ 1227.
2-Phenyl-6-chlorpurin $C_{11}H_7N_4Cl$ 1227.
2-Phenyladenin $C_{11}H_9N_5$ 1227.
Phenyluracil 809.

Chinazolingruppe.

Benzoylenharnstoff (Diketotetrahydrochinazolin) 1195.
Dihydroorexin 1929.
1-N-Benzoyl-2-benzoyloxy-3-N-phenyltetrahydrochinazolin 1929.
Dihydrochinazolinsalz 2021.
Dihydro-3-methylchinazolin $C_9H_{10}N_2$ 2022.
2-Äthylen-bis-4-ketodihydrochinazolin $C_{18}H_{14}N_4O_2$ 1195.
2-p-Chlorbenzyl-4-ketodihydrochinazolin $C_{15}H_{11}N_2OCl$ 1195.
Methenyl-o-amidobenzhydrazid (1-Keto-2-amidodihydrochinazolin) 1548, 1549.
Orexin (Phenyldihydrochinazolin) 1929.
2-Thio-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin $C_{14}H_{10}N_2OS$ 1548.
2-Benzyl-4-diketodihydrochinazolin $C_{15}H_{12}N_2O$ 1195.
Chinazolin 2021.
Chinazolin-3-methyliumhydroxyd $C_9H_{10}N_2O$ 2022.
Chinazolinchlormethylat 2022.
Chinazolin-3-jodmethylat $C_9H_9N_2$ 2022.
4-Oxychinazolin $C_8H_6N_2O$ 2022.

Pyrazin-, Chinoxalin- und Phenazingruppen.

Piperazin 1371, 1457, 2023.
N-Dimethylpiperazin $C_6H_{14}N_2$ 2024.
Dimethylpiperazinchlormethylat 2024.
Dimethylpiperazindichlormethylat 2023.
Dimethylpiperazinjodmethylat $C_8H_{20}N_2J$ 2024.
Diacipiperazine 809.
Dibenzyldiacipiperazin 1238.
Tetrabromdioxydibenzylpiperazin $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_4$ 1371, 1458.
Dinaphtylpiperazin 1404.
Octomethyltetraaminotetraphenyldibrompiperazin $C_{36}H_{44}N_6Br_2$ 1622.
Diäthylpyrazin $C_8H_{12}N_2$ 1189.
Diphenylpyrazin (Isoindol) $C_{16}H_{14}N_2$ 1110.
Octomethyltetraaminotetraphenylpyrazin oder -piperazin $C_{36}H_{46}N_6$ 1622.
p-Dianisylpyrazin $C_{20}H_{20}N_2O_2$ 1481.
Ureïdamidoazin 1223.
Dimethylureïdamidoazin 1223.
Ureïdoxyoxazon 1223.
Dimethylureïdoxyoxazon 1223.
Aminodiphenylchinoxalin 1422.
Chinoxalinderivat $C_{18}H_{10}N_2O_8$ 2024.
3, 6, 7-Dimethylaminodiphenylchinoxalin $C_{22}H_{19}N_5$ 161, 1260.
α, β-Diphenyl-2, 3-anthrachinoxalinchinon $C_{28}H_{16}O_2N_2$ 1699.

Tetrahydroäthylcinnolin 2030, 2038.
3-Keto-4-methyl-2-phenyl-2, 3-dihydro-1, 2-diazin-6-carbonsäure $C_{12}H_{10}N_2O_3$ 955.
Tetraphenyldinaphtyldihydroparadiazin $C_{48}H_{34}N_2$ 1379.
Diamidomethylphenazin 2011.
Tetramethyldiaminophenazoniumchlorid 1934.
Monochlor-N-tetramethyltetramidoazoniumchlorid 1935.
Diphenazon 2017.
Diphenazonoxyd $C_{12}H_8ON_2$ 2017.
3, 8-Dimethyldiphenazon $C_{14}H_{12}N_2$ 2017.
3, 8-Dimethyldiphenazonoxyd $C_{14}H_{12}ON_2$ 2017.
Diphenazonchlormethylat. Zinkdoppelsalz $(C_{13}H_{11}N_2Cl)_2ZnCl_2$ 2017.
3, 8-Dimethyldiphenazon-5-chlormethylat. Zinkdoppelsalz $(C_{14}H_{12}N_2CH_3Cl)_2ZnCl_2$ 2017.
3, 8-Diaminophenazon $C_{12}H_{10}N_4$ 2017.
3, 8-Tetramethyldiaminodiphenazon $C_{16}H_{18}N_4$ 2017.
3, 8-Tetramethyldiaminodiphenazonoxyd $C_{16}H_{18}ON_4$ 2017.
3, 8-Tetraäthyldiaminodiphenazon $C_{20}H_{26}N_4$ 2018.
3, 8-Diamino-2, 9-dimethoxydiphenazon $C_{14}H_{14}O_2N_4$ 2018.
Dichlor-2, 3-naphtophenazin $C_{16}H_8N_2Cl_2$ 1471.
Aminonaphtyldiaminonaphtophenazin 2026.
3-Bromphenanthrophenazin $C_{20}H_{11}N_2Br$ 1711.
Diphenanthrophenazinketon $C_{41}H_{22}ON_4$ 1653.
Keton des Diphenylphenanthrenphenazons $C_{53}H_{34}O_3N_4$ 1653.
2, 7-Dibromphenanthrophenazin $C_{20}H_{10}N_2Br$ 1711.
Dibromphenanthrazin $C_{28}H_{14}N_2Br$ 1710.
2, 7-Tetrabromphenanthrazin $C_{28}H_{12}N_2Br_4$ 1711.
9′, 10′-Phenanthro-2, 3-anthrachinonazin $C_{28}H_{14}O_2N_2$ 1699.
1′, 2′-Naphto-2, 3-anthrachinonazin $C_{28}H_{14}O_2N_2$ 1699.
Fluorindine 2025.
Naphtofluorindin 2026.
Naphtobenzofluorindin $C_{22}H_{14}N_4$ 2026.
Safranine 2025.
Dimenthylnaphteurhodin 161.
Anilinschwarz 261.
1, 6-Benzodiazin 2026.
1, 7-Benzodiazin 2026.
Chinopyrin 2026.
Dioxychinopyrin $C_8H_6N_2O_2$ 2027.
Dioxychinopyrincarbonsaures Methyl $C_{10}H_8N_2O_4$ 2027.

Triazin- und Tetrazingruppen.

Trimethyltrimethylentriamin 2028.
Additionsprod. von Trimethylaminjodhydrat 2028.
Additionsprod. von Jodoform mit dem neuen Trimethyltrimethylentriaminjodhydrat $C_7H_{17}N_3J_4$ 2028.
Triäthyltrimethylentriamin 2027.
Jodwasserstoffsaures Triäthyltrimethylentriamin 2028.
Bromwasserstoffsaures Triäthyltrimethylentriamin $C_9H_{22}N_3Br$ 2028.
Jodoformverb. des Triäthyltrimethylentriamins $C_{10}H_{22}N_3J_4$ 2028.
Hexamethylentetraminjodmethylat $C_6H_{12}N_4.CH_3J$ 2028.
Hexamethylentetraminmethylpikrat $C_{13}H_{17}N_7O_7$ 2028.
Methyliminooxytriazin 2027.
Äthylmercaptoäthoxyphenyl-1, 3, 5-triazin $C_{13}H_{15}ON_3S$ 1939.
Diisobutyl-s-dihydrotetrazin $C_{10}H_{20}N_4$ 1943.
C-Dipropyl-s-dihydrotetrazin $C_8H_{16}N_4$ 1943.
C-Diisopropyl-s-dihydrotetrazin 1943.
Diundecyl-s-dihydrotetrazin $C_{24}H_{48}N_4$ 1944.
Diphenyl-s-dihydrotetrazin 1942, 1946.
Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin $C_{28}H_{20}O_2N_4$ 1947.
Diphenylosotetrazin $C_{14}H_{12}N_4$ 1947.
Monobenzoyldiphenylosotetrazin $C_{21}H_{16}ON_4$ 1947.
Benzaldiphenylosotetrazin $C_{21}H_{16}N_4$ 1947.

Diazoverbindungen.

Diazoverbindungen 2028, 2029, 2034, 2062, 2063, 2064.
Diazobenzol 2029.
Phenyldiazoniumchlorid 2030.
p-Toluoldiazoniumsulfat 1444.
Phenyldiazodiphenylamin 2033.
o-Chlorphenyldiazodiphenylamin 2033.
m-Chlorphenyldiazodiphenylamin 2034.
p-Chlorphenyldiazodiphenylamin 2034.
2, 4-Dichlorphenyl-1-diazodiphenylamin 2034.

, 4, 6-Trichlorphenyl-1-diazodiphenylamin 2034.
-Bromphenyldiazodiphenylamin 2034.
ı-Bromphenyldiazodiphenylamin 2034.
-Bromphenyldiazodiphenylamin 2034.
, 6-Dibromphenyldiazodiphenylamin 2034.
, 4, 6-Tribromphenyldiazodiphenylamin 2034.
-Jodphenyldiazodiphenylamin 2034.
, 4-Dijodphenyldiazodiphenylamin 2034.
-Nitrophenyldiazodiphenylamin $C_{18}H_{14}N_4O_2$ 2033.
ı-Nitrophenyldiazodiphenylamin 2033.
-Nitrophenyldiazodiphenylamin 2033.
, 5′-Dinitro-2, 2′-diazoamidotoluol 2032.
'etrazoniumchloride 2030.
)iphenyltetrazoniumchlorid 2031.
ı-Ditolyltetrazoniumchlorid 2031.
)iazoamidoverbindungen (Triazene) 2031, 2032, 2036.
-Phenyl-2-cyantriazen $C_6H_5N:N.NH.CN$ 2031.
-Phenyl-2-methyl-1-cyantriazen $C_8H_8N_4$ 2031.
-Phenyltriazen-2-thiocarbonsäureamid $C_7H_8N_4S$ 2031.
-Phenyl-2-methyltriazenthiocarbonsäureamid $C_8H_{10}N_4S$ 2032.
)iazoamidobenzol 2032.
'henyldiazoamidobenzol $C_6H_5N_2N(C_6H_5)_2$ 2033.
)iazoaminoverbb. der Purinbasen 2037.
)iazoaminoverbb. der Imidazole 2037.
-Diazobenzolsulfosäureadenin 2037.
-Diazobenzolsulfosäurehypoxanthin 2037.
-Diazobenzolsulfosäureguanin 2037.
-Diazobenzolsulfosäuretheophyllin 2037.
-Diazobenzolsulfosäurexanthin 2037.
-Diazobenzolsulfosäureimidazol 2037.
-Methyl-n-diazobenzolsulfosäureimidazol 2037.
-Phenyl-n-tetrazobiphenylimidazol 2037.
-Sulfhydryl-$\alpha\beta$-diphenyl-n-tetrazobiphenylimidazol 2037.
ı-Diazobenzolsulfosäureimidazolcarbonsäure 2037.
-Methyl-n-diazobenzolsulfosäureimidazolcarbonsäure 2037.
-Phenyl-n-diazobenzolsulfosäureimidazolcarbonsäure 2037.
Ionodiazoverb. sulfurierter m-Diamine 2034.
-, m-, p-disulfoniertes Diazoamidobenzol 2032.
o-Diazoamidotoluol-p-disulfosaures Natrium 2033.
4-Diazophenol-3-sulfosäure 1687.
Phenolbidiazobenzol-1, 2, 4 2030.
o-Methoxyphenyldiazodiphenylamin 2034.
p-Methoxyphenyldiazodiphenylamin 2034.
Cumarin-6-diazoniumsulfat $C_9H_6O_6N_2S$ 1954.
p-Nitrobenzoldiazo-6-aminocumarin $C_{15}H_{10}N_3O_4$ 1954.
6 : 6′-Diazoaminocumarin $C_{18}H_{11}O_4N_3$ 1954.
4′, 4-Dibrom-1-diazo-1′-aminotetrahydronaphtalin $C_{20}H_{21}N_3Br_2$ 1355.
Diazosulfonaphtolsulfosäuren 1461.
Diazotierte Aminonaphtolsulfosäuren 1461.
Didiazoaminorosanilin 2036.
Diazoaminfuchsin 2036.
Diazoaminfuchsinchlorid 2036.
Anthrachinon-1-diazoniumsulfat $C_{14}H_8O_6N_2S$ 1701.
Anthrachinondiazoniumchlorid $C_{14}H_7O_2N_2Cl$ 1694.
Anthrachinondiazoniumtribromid 1694.
Anthrachinon-1, 5-bisdiazoniumsulfat $C_{14}H_8O_{10}N_4S_2$ 1701.

Azoverbindungen.

Azoverbindungen 1262, 2045, 2046.
Phenylazoäthyl $C_8H_{10}N_2$ 2037.
Azobenzol 42, 96, 1263, 1335, 1336.
Azobenzoltrimethylammoniumchlorid 1263.
Azobenzoltrimethylammoniumbromid 1263.
o-Azotoluol 1336.
p-Azotoluol 1336, 1341.
p-Jodazobenzol 1290, 1331.
p-Azobenzoljodidchlorid $C_{12}H_9N_2JCl_2$ 1331.
p-Jodosoazobenzol $C_{12}H_9N_2JO$ 1331.
p-Jodosoazobenzolacetat $C_{16}H_{15}N_2O_4J$ 1331.
p-Jodoazobenzol $C_{12}H_9N_2O_2J$ 1331.
p-Azobenzolphenyljodiniumhydroxyd $C_{18}H_{15}N_2OJ$ 1331.
2, 3′-Dimethyl-4′-jodazobenzol $C_{14}H_{13}N_2J$ 1332, 1333.
2, 3′-Dimethylazobenzol-4′-jodidchlorid $C_{14}H_{13}N_2Cl_2J$ 1333.
2, 3′-Dimethyl-4′-jodosoazobenzol $C_{14}H_{13}N_2OJ$ 1333.
2, 3′-Dimethyl-4′-jodoazobenzol $C_{14}H_{13}N_2O_2J$ 1333.
Phenyl-2, 3′-dimethylazophenyl-4′-jodiniumchlorid $C_{20}H_{15}N_2ClJ$ 1333.

Phenyl-2, 3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumbromid $C_{20}H_{18}N_2ClBr$ 1333.
Phenyl-2, 3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumjodid $C_{19}H_{18}N_2J_2$ 1333.
Phenyl-2, 3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumchloridplatinchlorid $C_{40}H_{36}N_4J_2PtCl_6$ 1333.
p, p-Dinitroazobenzol 1338.
Amidoazobenzol 296, 323, 1263, 1701.
Acetylamidoazobenzol 1263.
Benzoylamidoazobenzol 1263.
2, 3'-Dimethyl-4'-amidoazobenzol 1263, 1333.
Benzolazodiphenylamin 2040.
α-4-Benzolazo-α_1-2, 4-dinitrodiphenylamin $C_{18}H_{13}N_5O_4$ 2040.
α-4-Benzolazo-α_1-2, 4, 6-trinitrodiphenylamin $C_{18}H_{12}N_6O_6$ 2040.
Oxyazoverbindungen 2040.
Benzolazophenol 2044.
o-Oxyazobenzol 2044.
m-Oxyazobenzol 2044.
p-Oxyazobenzol 2030, 2032, 2042, 2044.
Benzoyl-p-oxybenzolazoformamid 2043.
Benzoyl-p-oxybenzolazoformanilid $C_{20}H_{15}O_3N_3$ 2043.
p-Äthoxybenzolazoformanilid $C_{15}H_{15}O_2N_3$ 2043.
p-Äthoxybenzolazoformamid $C_9H_{11}O_2N_3$ 2043.
4-Oxy-3, 5-dibrombenzolazoformanilid 2042.
Oxydibrombenzolazoformamid 2042.
3-Methyl-4-oxybenzolazoformanilid 2043.
Benzoylmethyloxybenzolazoformanilid 2044.
3-Methyl-4-oxy-5-brombenzolazoformanilid 2043.
2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzolazoformanilid 2044.
2-Methyl-5-isopropyl-4-oxy-3-brombenzolazoformanilid 2044.
Tolyldisazokresol $C_{21}H_{16}N_4O$ 1922.
2, 6-Tetrazophenol-4-sulfosäure 2045.
Benzolazoeugenol 2041.
Benzolazoisoeugenol 2042.
Benzolazo-o-benzylalkoholacetat 1927.
Toluolazobenzylalkohol $C_{14}H_{14}N_2O$ 1925, 1927.
o-Azobenzylalkohol 1925, 1927.
Azodibenzoyl $C_{14}H_{10}N_2O_2$ 2061.
Phenylazobenzoyl 2062.
Benzol p-azobenzoësäure 1522.
p-Toluol-m-azobenzoësäure 1522.
o-Azobenzylalkoholbenzoësäuremethylester $CH_2OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4CO_2CH_3$ 1925.
Benzolazo-m-oxyzimtsäure 2041.
Benzolazo-m-oxydihydrozimtsäure 2041.
Benzolsulfosäureazo-m-oxydihydrozimtsäure 2041.
α-Phenylbenzolazo-m-oxydihydrozimtsäure 2041.
Disbenzolazo-m-oxydihydrozimtsäure 2041.
Benzolsulfosäureazo-p-oxydihydrozimtsäure 2041.
Benzolazo-p-oxydihydrozimtsäure 2041.
α-Phenylbenzolazo-p-oxyzimtsäure 2041.
α-Phenylbenzolazo-p-oxydihydrozimtsäure 2041.
Benzolazomelilotsäure 2041.
Benzolsulfosäureazomelilotsäure 2041.
Disbenzolazomelilotsäure 2041.
α-Phenylbenzolazomelilotsäure 2041.
α-Phenylbenzolsulfosäureazomelilotsäure 2041.
α-Phenyldisbenzolazomelilotsäure 2041.
[Anilinazo]-benzoylessigsäurenitril 1594.
[Anilinazo]-benzoylbrenztraubensäure $C_{16}H_{12}N_2O_4$ 1594.
[Anilinazo]-benzoylbrenztraubensäureester 1594.
[O-Amidobenzoësäureazo]-benzoylbrenztraubensäureester $C_{19}H_{16}N_2O_6$ 1594.
Benzoylbrenztraubensäureester-[azobenzidinazo]-benzoylbrenztraubensäureester $C_{36}H_{30}N_4O_8$ 1594.
Benzolazo-p-orsellinsäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ 1588.
Benzolazoorsellinsäureäthylester 1588.
Benzoldisazo-p-orsellinsäure 1588.
Orsellinsäureäthylesterdisazobenzol 1587.
Acetal-o-azobenzol 2045.
m-Azobenzaldehyd 2045, 2046.
Acetal-m-azobenzol 2045, 2046.
p-Azobenzaldehyd 2046.
Acetal-p-azobenzol 2046.
m-Nitrobenzol-p-azobenzaldehyd $C_{13}H_9N_3O_3$ 1523.
Benzolazocumarin $C_{15}H_{10}N_2O_2$ 1572, 2041.
Benzolsulfosäureazocumarin 2041.
α-Phenylbenzolazocumarin 2041.
α-Phenylbenzolsulfosäureazocumarin 2041.
Benzolazocumarsäure 2041.
Benzolsulfosäureazocumarsäure 2041.
Benzolazomethylphloroglucin-n-butanon 1837.
Phloroglucin-n-butanondisazobenzol 1837.
[Anilinazo]-2, 4-diäthoxybenzoylaceton 1969.
Benzolazodiphenyl $C_{18}H_{14}N_2$ 2038.

ızolazophenyltolyl $C_{19}H_{16}N_2$ 2039.
-Diphenylazodiphenyl $C_{24}H_{18}N_4$ 290, 2038.
ylphenylazophenyltolyl $C_{26}H_{22}N_2$:039.
;raamidodiphenyl-p-azophenylen $C_{18}H_{18}N_6$ 1423, 1688.
obenzoltri-p-tolylmethan $C_{28}H_{26}N_2$ 1506.
phenylendiphenylmethan-4′-azodi-methylanilin $C_{28}H_{27}N_3$ 1309.
3romtetrahydronaphtalin-1-azo-β-naphtol 1356.
Naphtylamin-4-azobenzol-4′-sulfo-säure 1356.
Brom-α-naphtylamin-2-azobenzol-4′-sulfosäure 1356.
Oxynaphtalinazoformanilid 2044.
-Äthoxynaphtalinazoformanilid 2044.
enzoyl-4-oxynaphtalinazoformanilid 2044.
enzolazo-α-naphtol 484.
umarin-6-azo-β-naphtol $C_{19}H_{12}O_3N_2$ 1954.
-Brom-4-oxynaphtalinazoformanilid 2044.
³¹, 3¹-Dinaphtol-α α-azobenzol-4 $C_{26}H_{18}N_2O_2$ 1462.
3, 3-Dinaphtol-β-diazobenzol-1, 1 $C_{32}H_{22}N_4O_2$ 1461.
3¹, 3-Dinaphtol-α α-azo-m-toluidin-4 $C_{27}H_{20}N_2O_2$ 1462.
3, 3-Dinaphtol-2, 2-azo-p-nitranilin $C_{26}H_{17}O_4N_3$ 2035.
3, 3-Dinaphtol-β-azo-p-nitranilin-1 $C_{26}H_{17}O_4N_3$ 1461.
3, 3-Dinaphtol-2, 2-azo-β-naphtylamin $C_{30}H_{20}O_2N_2$ 2035.
3, 3-Dinaphtol-β-azo-β-naphtylamin-1 $C_{30}H_{20}O_2N_2$ 1461.
3¹ 3¹-Dinaphtol-α α-azobenzidin-4 $C_{32}H_{23}O_2N_3$ 1462.
3, 3-Dinaphtol-2, 2-azoanisidin 1462, 2035.
3¹, 3-Dinaphtol-α α-diazobenzol-4, 4 $C_{32}H_{22}N_4O_2$ 1462.
3¹, 3-Dinaphtol-α, α-diazo-p-nitranilin-4, 4 $C_{32}H_{20}N_6O_6$ 1462.
3, 3-Dinaphtol-2, 2-diazo-p-nitranilin 2035.
3, 3-Dinaphtol-β-diazo-p-nitranilin-1, 1 $C_{32}H_{20}N_4O_6$ 1461.
3¹, 3-Dinaphtol-α α-diazo-m-toluidin-4, 4 $C_{34}H_{26}N_4O_2$ 1462.
3¹, 3¹-Dinaphtol-α α-diazo-β-naphtyl-amin-4, 4 $C_{40}H_{26}N_4O_2$ 1462.
3, 3-Dinaphtol-2, 2-diazo-β-naphtyl-amin $C_{36}H_{26}N_4O_2$ 2035.
3, 3-Dinaphtol-β-diazo-β-naphtyl-amin-1, 1 $C_{30}H_{26}N_4O_2$ 1462.
3, 3-Dinaphtol-β β-diazobenzidin-1, 1 $C_{32}H_{20}N_4O_2$ 1462, 2035.
p-Diphenyloldimethylmethanbisazodi-β-naphtol $(CH_3)_2C[C_6H_3(OH).N:N.C_{10}H_6(OH)]_2$ 1472.
2, 6-Dibrom-4, 8-dianilidoanthrachinon-1, 5-bisazoanilid $C_{38}H_{26}O_2N_8Br_2$ 1700.
Anthrachinon-1-azo-α-naphtol 1701.
Anthrachinon-1-azo-β-naphtol 1701.
Anthrachinon-1-azo-β-naphtoldisulfo-säure R 1701.
Anthrachinon-1, 5-biazo-α-naphtol 1702.
Anthrachinon-1, 5-biazo-β-naphtol $C_{34}H_{20}O_4N_4$ 1701.
Anthrachinon-1, 5-biazo-β-naphtol-disulfosäure 1702.
4-[Anilinazo]-5-phenylisoxazol-3-car-bonsäure $C_{16}H_{11}N_3O_3$ 1594.
4-[Anilinazo]-5-phenylisoxazol-3-carbon-säureester $C_{18}H_{15}N_3O_3$ 1594.
4-[Anilinazo]-5-phenylpyrozol-3-carbon-säure $C_{16}H_{12}N_4O_2$ 1594.
4-[Anilinazo]-5-phenylpyrazol-3-carbon-säureäthylester $C_{18}H_{16}N_4O_2$ 1594.
1, 5-Diphenyl-4-[anilinazo]-pyrazol-3-carbonsäureester $C_{24}H_{20}N_4O_2$ 1594.
Azofarbstoffe 2035, 2039, 2040, 2049, 2051, 2054.
Monoazofarbstoffe 2047, 2048, 2049, 2051.
Disazofarbstoffe 2051, 2052, 2053.
Polyazofarbstoffe 2054.
o-Oxyazofarbstoffe 2040, 2047, 2048, 2050.
Säureazofarbstoffe 2050.
Schwefelhaltige Azofarbstoffe 2014.
Toluylenorange G 1425.
Toluylenorange R 1425.
Ponceaux 1461.
Croceïnscharlach 1461.

Azoxyverbindungen.

Azoxybenzol 1336, 1737, 2038.
o-Azoxytoluol 1336.
m-Azoxytoluol 1341.
p-Azoxytoluol 1336, 1341.
m-Dinitroazoxybenzol 1336.
p, p-Dinitroazoxybenzol 1337.
p-Azoxyanisol 1456, 2039.
p-Azoxyphenetol 1456.
Anisolazoxyphenetol 1456.
p-Azoxybenzaldehyd 1523.
o-Azoxybenzoësäure 1617, 1925.
p-Azoxybenzoësäureäthylester $(ON_2)(C_6H_4COOC_2H_5)_2$ 1523.
2, 6-Dibrom-4, 8-dinitroanthrachinon-1, 5-bisazoxydimethylanilin $C_{30}H_{22}O_8N_8Br_2$ 1701.

Hydrazoverbindungen.

Hydrazobenzol 324, 2055.
Hydrazoderivat 2038.
p-Toluyl-o-hydrazotoluol $C_{22}H_{22}N_2O$ 811.
Benzoyl-p-toluyl-o-hydrazotoluol $C_{29}H_{26}N_2O_2$ 811.
Acetal-o-hydrazobenzol 2046.
Acetal der o-Hydrazobenzoësäure 1927.
Benzolhydrazotri-p-tolylmethan 1506.

Hydrazine, Hydrazide und Hydrazone.

Phenylhydrazin 1121, 1129, 1130, 1919.
Acetolosazon (Brenztraubenaldehyd-dihydrazon) $C_{15}H_{16}N_4$ 864.
Äthylglyoxaläthylphenylosazon $C_{16}H_{18}N_4$ 1189.
Diphenylhydrazon des Diacetopropionsäureesters $C_{21}H_{28}N_4O_2$ 969.
Acetodipropionsäurephenylhydrazon $C_{15}H_{20}N_2O_4$ 971.
Phenylhydrazonoxalessigsäuremethylester 2063.
Phenylhydrazonoxalessigsäureäthylester 2062.
Diphenyldihydrazonoxalessigsäuremethylester 2064.
Diphenyldihydrazonoxalessigsäureäthylester 2064, 2065.
Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon $C_{13}H_{16}N_2O_4$ 2065.
Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon $C_9H_{10}N_4O_2$ 2066.
Mesoxalsäurebismethylamidphenylhydrazon $C_{11}H_{14}N_4O_2$ 2066.
β-Formosazon 1121.
α-Acrosazon 1121.
Glycerosazon 1121.
Osotetrazon des Diacetyls 1103.
Osazon des Diacetyls $C_{16}H_{18}N_4$ 1103.
Arabinosephenylhydrazon $C_{11}H_{16}O_4N_2$ 1873.
l-Arabinosediphenylhydrazon $C_{22}H_{20}O_4N_2$ 1127.
Fucosediphenylhydrazon $C_{18}H_{22}O_4N_2$ 1127.
Phenylglucosazon 1127.
Benzaldehydphenylhydrazon 1676.
m-Nitrobenzalphenylhydrazon 2066.
Phenylhydrazon des 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyds 1620.
Phenylhydrazon des o-Dimethylaminobenzaldehyds 1547.
Phenylhydrazon des 2-Amido-4-chlorbenzaldehyds $C_{13}H_{12}N_3Cl$ 1619.
Phenylhydrazone der aromatischen Oxyaldehyde $C_{13}H_{12}ON_2$ 1457.
Salicylaldehydphenylhydrazon 1626.
O-Benzoat des Salicylaldehydphenylhydrazons $C_{20}H_{16}O_2N_2$ 1627.
O, N-Dibenzoat des Salicylaldehydphenylhydrazons $C_{27}H_{20}O_3N_2$ 1627.
Phenylhydrazon des 5-Chlor-2-oxybenzaldehyds $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ 1629.
O-Benzoat des Phenylhydrazons vom p-Oxybenzaldehyd $C_{20}H_{16}O_2N_2$ 1627.
Phenylhydrazon des β-Oxynaphtaldehyds $C_{17}H_{14}ON_2$ 1631.
Phenylhydrazon des 3, 5-Dichlor-2-oxybenzaldehyds $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$ 1630.
4, 4′-Diphenyldialdehydhydrazon $C_{26}H_{22}N_4$ 1289.
Cholestenonphenylhydrazon $C_{33}H_{50}N_2$ 1512.
1-Dinitroacetophenonphenylhydrazon $C_{14}H_{12}N_4O_4$ 1505.
Benzylmethylacetophenylhydrazid 1359.
Phenylhydrazon des 5-Chlor-2-benzoyl-4-valeroketons $C_{18}H_{16}O_7N_2Cl$ 1579.
Phenylhydrazon des Brombenzylidenacetons $C_{16}H_{15}N_2Br$ 1676.
Phenylhydrazon des Dinitrodibenzylketons $C_{21}H_{18}O_4N_4$ 1658.
Monophenylhydrazon des Toluyl-4-fluorenons 1684.
Phenylcinnamylidenhydrazin $C_{15}H_{14}N_2$ 1673.
Phenylhydrazon von Dibenzylidenaceton $C_{23}H_{20}N_2$ 1672.
Phenylhydrazon des Benzoylphenylacetylens $C_{21}H_{16}N_2$ 1663.
Phenylhydrazon des Piperonylenacetylacetons $C_{21}H_{20}O_3N_2$ 1636.
Phtalylbenzoylacetondisphenylhydrazon $C_{30}H_{24}O_2N_4$ 1679.
p-Nitrodiphenyltriketondiphenylhydrazon $C_{27}H_{21}O_3N_5$ 1677.
Phenacylacetessigestermonophenylhydrazon $C_{20}H_{22}N_2O_3$ 2016.
Phenacylbenzoylessigestermonophenylhydrazon $C_{20}H_{21}N_2O_4$ 2017.
Phenylhydrazon des Phenylthiosulfonacetessigsäurehydrazids $C_{22}H_{22}S_2O_2N_4$ 1352.
Phenylhydrazon des β-Tolylthiosulfonacetessigsäurehydrazids $C_{23}H_{24}N_4S_2O_2$ 1352.
Phenylhydrazon von β-Naphtylthiosulfonacetessigsäurehydrazid $C_{26}H_{24}S_2O_2N_4$ 1352.
2-Bromphenanthrenchinonmonophenylhydrazon $C_{20}H_{13}ON_2Br$ 1710.
Monophenylhydrazon des Chinophtalons $C_{24}H_{17}ON_3$ 1996.
Isonitrosocampherphenylhydrazon 1733.
s-β-Phenylhydrazinbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2N_2$ 1921.

Na-s-β-Phenylhydrazinobutyrat 1921.
Phenylaminoiminooxalsäuredimethylester $CO_2CH_3 . C(N . NH . C_6H_5) . OCH_3$ 1395.
Phenylaminoiminooxalsäuremonomethylester 1395.
Phenylhydrazidoxalhydrazid $C_8H_{10}N_4O_2$ 2059.
Phenylhydrazidoxalacetylhydrazid $C_{10}H_{12}N_4O_3$ 2059.
Phenylhydrazidoxalbenzaldehydrazon $C_{15}H_{14}N_4O_2$ 2059.
N-(Phenylhydrazidoxalamid-)2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester 2059.
Fuconsäurephenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2$ 1128.
Phenylcarbaminamidoessigsäurephenylhydrazid 1541.
Phenylcarbaminglycylamidoessigsäurephenylhydrazid 1542.
Monophenylhydrazid der Phenylimidoessigsäure-2-carbonsäure 1552.
Benzoylphenylhydrazin 2062.
o-Amidobenzphenylhydrazid 1549.
Nitrosoverb. des o-Amidobenzphenylhydrazids $C_6H_4[—NH_2, —CO . NH . N(NO)C_6H_5]$ 1549.
3-Bromnitrosalicylphenylhydrazid 1568.
β-Methyl-R-hexanonphenylcarbaminsäurehydrazon 2067.
d-Carvonphenylcarbaminsäurehydrazon 2067.
Benzophenonphenylcarbaminsäurehydrazon 2067.
l-Menthonphenylcarbaminsäurehydrazon 2067.
Pulegonphenylcarbaminsäurehydrazon 2067.
d-Campherphenylcarbaminsäurehydrazon 2067.
Phenylsemicarbazid $C_7H_9N_3O$ 1932.
1-Benzoyl-4-phenylsemicarbazid $C_{14}H_{13}O_2N_3$ 2058.
Phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Kalium $C_8H_8O_3N_3K$ 1940.
Phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Silber $C_8H_8O_3N_3Ag$ 1940.
α-Carbäthoxyphenylsemicarbazid $C_{10}H_{13}O_3N_3$ 1939.
Benzalacetonphenylsemicarbazon 2067.
o-Oxybenzalacetonphenylsemicarbazon 2067.
5-Methyl-2-oxybenzalacetonphenylsemicarbazon 2067.
Chinonphenyldisemicarbazon $C_{14}H_{14}O_2N_6$ 2042.
Chinondiphenyldisemicarbazon $C_{19}H_{18}N_6O_2$ 2042.
Thymochinondiphenyldisemicarbazon 2044.
β-Naphtochinonphenylsemicarbazon 2044.
s-Bornylphenylsemicarbazid $C_{17}H_{25}N_3O$ 1716.
Benzaldehydmethylphenylsemicarbazid 2058.
1-Phenylthiosemicarbazid-α-carbonsaures Kalium $C_8H_8O_2N_3SK + 2H_2O$ 1940.
1-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid 2059.
1-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid-α-carbonsaures Natrium $C_9H_{10}O_2N_3SNa$ 1940.
α-Thioncarbäthoxyphenyl-3-thiosemicarbazid $C_{10}H_{13}ON_3S_2$ 1941.
Benzoylphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{13}ON_3S$ 1938.
Acetonderivat des α-Benzoyl-b-phenylthiosemicarbazids $C_{17}H_{17}ON_3S$ 1939.
Diphenylcarbazid 2056.
2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid-1-carbonsäure $C_9H_{11}O_2N_3S$ 1942.
1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{13}ON_3S$ 2058.
2,4-Diphenylthiosemicarbazid 2058.
Methylphenylhydrazin 1130.
l-Arabinosemethylphenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_4N_2$ 1127.
Xylosemethylphenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_4N_2$ 1126, 1127.
α-Phenyl-β-methylphenylglucosazon $C_{19}H_{24}O_4N_4$ 1126, 1130.
α-Methylphenyl-β-phenylglucosazon 1126.
Glucosemethylphenylhydrazon 1126.
Methylphenylglucosazon $C_{19}H_{22}O_4N_2$ 1130.
Methylphenylhydrazonverb. des 2-Nitro-4-chlorbenzaldehyds $C_{17}H_{12}O_2N_3Cl$ 1618.
s-Äthylphenylhydrazin $C_8H_{12}N_2$ 2038.
as-Diäthylphenylhydrazin $C_{10}H_{16}N_2$ 2037, 2038.
o-Toluylhydrazonoxalessigsäureäthylester 2063.
Ditolyldihydrazonoxalessigsäureäthylester 2064.
Mesoxalsäuredimethylester-o-methylphenylhydrazon 2066.
Mesoxalsäuredimethylester-m-methylphenylhydrazon 2066.
Mesoxalsäuredimethylester-as-m-dimethylphenylhydrazon 2066.
Mesoxalsäuredimethylester-p-methylphenylhydrazon 2066.
4-Methyläthylbenzalphenylhydrazin $C_{16}H_{19}N_2$ 1621.
Dibenzoylbenzylhydrazin 2061.

2-Benzyl-4-äthylsemicarbazid $C_{10}H_{15}N_3O$ 2058.
2-Benzyl-4-phenylsemicarbazid 2058.
2-Benzylsemicarbazid $C_8H_{11}N_3O$ 2058.
2-Benzyl-4-methylthiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S$ 2058.
2-Benzyl-4-allylthiosemicarbazid 2058.
1-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid 2058.
2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid 2058.
Benzylphenylhydrazin 1129, 2055.
Benzylphenylhydrazin-d-camphersulfonat $C_{22}H_{30}O_4N_2S$ 1357.
Xylosebenzylphenylhydrazon 1126.
Fucosebenzylphenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_4N_2$ 1127.
Benzylphenylfructosazon 1129.
Phenylbenzylphenylosazon $C_{25}H_{28}O_4N_4$ 1129.
Benzalbenzylphenylhydrazon 1129, 2055.
Benzylphenylhydrazon des 4-Nitro-2-aminobenzaldehyds $C_{20}H_{18}O_2N$ 1618.
p-Bromphenylosazon der Isorhodeose 1128.
Phtalylbenzoylacetondis-p-bromphenylhydrazon $C_{30}H_{22}O_2N_4Br_2$ 1680.
Mesoxalsäurebismethylamid-o-nitrophenylhydrazon 2066.
Mesoxalsäuredimethylester-o-nitrophenylhydrazon 2066.
Mesoxalsäuredimethylester-m-nitrophenylhydrazon 2066.
Acetyl-p-nitrophenylhydrazin $C_8H_9O_3N_3$ 1990.
Mesoxalsäuredimethylester-p-nitrophenylhydrazon 2066.
p-Nitrophenylhydrazon des Cholestenons $C_{33}H_{49}O_2N_3$ 1512.
p-Nitrophenylhydrazon des o-Methylaminobenzaldehyds 1547.
p-Nitrophenylhydrazon des o-Dimethylaminobenzaldehyds 1547.
Phtalylbenzoylacetondis-p-nitrophenylhydrazon $C_{30}H_{20}O_6N_6$ 1679.
4-Dimethylaminobenzalphenylhydrazin $C_{15}H_{17}N_3$ 1621.
4-Äthylaminobenzalphenylhydrazin $C_{15}H_{17}N_3$ 1621.
6-Methyl-amino-1-methyl-3-benzalphenylhydrazin $C_{15}H_{17}N_3$ 1621.
Phenylhydrazin-p-sulfosäure 1128.
Phenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid $C_{13}H_{13}O_2N_3$ 2042.
Benzoylphenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid $C_{20}H_{17}O_3N_3$ 2043.
Dianisyldihydrazonoxalessigsäureäthylester 2064.
Mesoxalsäuredimethylester-o-methoxyphenylhydrazon 2066.
Mesoxalsäuredimethylester-p-methoxyphenylhydrazon 2066.
Phenylcarbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid $C_{15}H_{17}O_2N_3$ 2043.
Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon-o-carbonsäure $C_{12}H_{12}O_6N_2$ 2066.
Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon-o-carbonsäure $C_{10}H_{10}O_4N_4$ 2066.
Mesoxalsäurebismethylamidphenylhydrazon-o-carbonsäure $C_{12}H_{14}O_4N_4$ 2066.
Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon-m-carbonsäure 2066.
Mesoxalsäurebismethylamidphenylhydrazon-m-carbonsäure 2066.
Mesoxalsäurediamidphenylhydrazon-m-carbonsäure 2066.
Mesoxalsäuredimethylesterphenylhydrazon-p-carbonsäure 2066.
Mesoxalsäurediamidsäurephenylhydrazon-p-carbonsäure 2066.
Mesoxalsäurebismethylamidphenylhydrazon-p-carbonsäure 2066.
6-Cumarylhydrazin 1954.
$\alpha\gamma$-Dimethylpiperidylhydrazin $(CH_3)_2C_5H_8N.NH_2$ 1981.

Formazylverbindungen.

Diphenylformazylameisensäureäthylester 2063.
o-Ditolylformazylameisensäureäthylester 2063.
Diphenylformazyloxaläthylester 2065.
Chinolylformazyl $C_{22}H_{17}N_5$ 1995.

Phosphor-, Silicium- und Magnesiumverbindungen.

Triphenylphosphor 2068.
Triphenylphosphin 2068.
Triphenylphosphinoxyd 2068.
Phenylmethylcarbinolunterphosphorige Säure $C_8H_{11}PO_3$ 1245.
Phenylmethylcarbinolphosphinsäure $C_8H_{11}PO_4$ 1245.
Diphenylcarbinolunterphosphorige Säure $C_{13}H_{13}PO_3$ 1245.
Diphenylcarbinolphosphinsäure $C_{13}H_{13}PO_4$ 1245.
Oxybenzylphosphinsäure $C_7H_9PO_4$ 1245.
Dibenzylphosphinige Säure 2068.
Tribenzylphosphinoxyd 2068.
Dinaphtylphosphinige Säure 2068.
Trinaphtylphosphinoxyd 2068.
Phenylsiliciumverbindungen 2068.
Phenyläthylsiliciumdichlorid 1247.

Phenyläthylpropylsiliciumchlorid 1247.
Silicoketon $C_6H_5.SiO.C_2H_5$ 1247.
Diphenylsilicon 2069.
Diphenylsilicol 2068.
Triphenylsilicol 2068.
Arylmagnesiumhalogenide 2071.
Cyklohexylmagnesiumchlorid 1429.
Phenylmagnesiumbromid 1250.
p-Chlorphenylmagnesiumbromid 2070.
p-Bromphenylmagnesiumbromid 2070.
α-Naphtylmagnesiumbromid 2073.

Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen.

Triphenylarsen 2068.
Triphenylantimon 2068.
Triphenylantimondichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$ 2068.
Tri-p-tolylantimon 2068.
Tri-p-tolylantimondibromid 2068.
Triphenylwismut 2068.

Zinn-, Quecksilber-, Blei- und Thalliumverbindungen.

Arylzinnverbindung 1247.
Tetraphenylzinn 1247.
Tribenzylzinnchlorid 1247.
Diphenylquecksilber $Hg(C_6H_5)_2$ 2074.
Tetraphenylblei $Pb(C_6H_5)_4$ 2074.
Thalliumdiphenylbromid $Tl(C_6H_5)_2Br$ 1249.

Eiweißstoffe.

Eiweiß 111, 335, 1036, 1216, 1217, 1218, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2088, 2089, 2090, 2091, 2095, 2106, 2134, 2138, 2152.
Formaldehyd-Wismut-Eiweißverbindungen 2077.
Bismutose 2077.
Präcipitine 2080.
Heilsera 2081.
Toxin 287, 289, 1218.
Titoxin 287.
Toxinan 287.
Toxoid 287.
Toxoidan 287.
Antitoxin 287, 289.
Ricin 288, 289, 2142.
Antiricin 288, 289.
Hämolysin 287.
Tetanolysin 288.
Lysalbinsäure (aus Eieralbumin) 108.
Protalbinsäure (aus Eieralbumin) 108.
Antikörper 2081.
Antikörper des Blutserums 2133.

Umwandlungsprodukte.

Albumosen 1218, 2103, 2107.
Pepton 2084.
Pepsin-Glutinpepton 2084.

Albumine, Globuline, Fibrine, Nucleoalbumine, Histone.

Albumin 819, 1217, 1218, 1833, 2086, 2089.
Eieralbumin 2075, 2076, 2085, 2086, 2106.
Serumalbumin 2078, 2085.
Conalbumin 2076.
Desamidoalbumine 2084.
Metallalbuminate 2075.
Eisenalbuminat 2084.
Globulin 1833, 2089.
Percaglobulin 2089.
Percaglobulan 2089.
Euglobulin 1217.
Pseudoglobulin 1217.
Blutglobulin 2086.
Serumglobulin 2086.
Fibrinogen 1217.
Serin 2088.
Isoserin 809.
Seidenfibrin 809.
Käse 1030, 1035, 1057, 1058, 1059, 1060, 1061.
Kaseïn 1058, 2087, 2088.
Parakaseïn 1058.
Caseoglutin 1059.
Kaseïnsäure 2088.
Kaseansäure 2088.
Histon 2091.
Thymushiston 2091.
Nucleohiston 2092.
Nucleïnsaures Histon 2092.
Histonnucleïnat 2092.
Chitin 2078.
Clupeïn 2091, 2092.
β-Clupeon 2134.
Clupeovin 2089.
α-Cyprinin 2091.
β-Cyprinin 2091.
Galalith 2088, 2089.
Protamine 2091.
Ranovin 2089.
Salmin 2091, 2092.
Legumin 2090.

Nucleoproteïde, Hämoglobin, Blut.

Paranucleïn 2088.
Nucleotin 2094.
Nucleoproteïd 2092, 2094.
Leberproteïd 2094.
Pankreasnucleoproteïd 2094.

Nucleïnsäuren 2092, 2093, 2135, 2141.
α-Nucleïnsäure 2093.
Lebernucleïnsäure 2094.
Hefenucleïnsäure 2094.
Thymusnucleïnsäuren 2093.
Heminucleïnsäure $C_{35}H_{51}O_{15}N_9 . 2 P_2O_5 + 3 H_2O$ 2093.
Nucleïnbasen 2135, 2153.
Hämoglobin 305, 2095, 2096, 2097, 2099.
Oxyhämoglobin 305, 2095, 2096.
Hämocyanin 2099.
Hämopyrrol 2098.
Hämatin 2095, 2098.
Hämochrom 2096.
Hämin 2095, 2097, 2098, 2099.
β-Hämin $C_{35}H_{35}O_4N_4ClFe$ 2098, 2099.
Dehydrochloridhämin 2098.
Acethämin $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ 2098, 2099.
Turacin 2095.
Thrombogen 2100.
Thrombokinase 2100.
Mesoporphyrin 2100.
Agglutinin 287.
Blut 2080. 2081, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2101, 2102, 2103, 2126, 2133, 2138, 2159.

Glucoproteïde.

Serosamucin 2103.
Pseudomucin 2104.
Mucoide 2104.
Amyloid 2108.
Osseomucoid 2105.
Bindegewebsmucoide 2105.
Sehnenmucoid 2104.

Albuminoide.

Albuminoide 2107.
Kolloide 2105.
Leim 2084, 2105, 2106.
Gelatine 2105, 2106.
Gliadin 2090, 2149.
Weizenkleber 2150.
Glutenfibrin 2149.
Protokyrine 2085.
Glutokyrin 2084.
Kaseïnokyrin 2085.
Mucedin 2149.
Collin 2107.
Ovokeratin 2107.
Keratine 2107.
Spongin 2107.
Elastin 2107.

Enzyme.

Enzym 330, 878, 2109, 2110, 2111, 2115, 2119, 2120, 2122, 2124, 2125, 2129, 2131, 2133, 2138, 2139, 2140.
Enzyme der Milch 2139.
Enzym der Thymusdrüse 2138.
Fermente 2109, 2111, 2122, 2123, 2127, 2132, 2135, 2136, 2139.
Diastase 334, 819, 1153, 2110, 2124, 2125, 2126, 2132, 2133.
Malzdiastase 881, 2111, 2112, 2125, 2126, 2152.
Labdiastase 2133.
Blutserumdiastasen 2126.
Verzuckerungsdiastase 1153.
Spaltungsdiastase 1153.
Antidiastase 2126.

Enzyme, welche Kohlenhydrate spalten.

Lactase 336, 2123, 2124.
Hefe 2114, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2135, 2166.
Invertin 330, 2114, 2115.
Invertase 2115.
Rübeninvertase 2116.
Zymase 2113, 2115.
Zymin 2113, 2114.
Melibiase 1139, 2112.
Amylase 2125, 2126.
Tetralase 2124.
Maltase 336, 2123.

Enzyme, welche Glucoside, Ester und Glyceride spalten.

Emulsin 330, 336, 1829, 1898, 2111.
Myrosin 1898.
Fettspaltendes Ferment 2127.
Lipase 2127.
Esterspaltendes Ferment 2127.
Histozyme 2111.

Oxydierende und reduzierende Enzyme.

Hydrogenase 2141.
Reductase 2140.
Hefereductase 2132.
Oxydasen 2127, 2129.
Hefeoxydase 2129.
Ferment (Anaèrooxydase) 2130.
Peroxydase 332, 333, 2128.
Laccase 2129.
Katalase 334, 2129, 2131.
Hefekatalase 2129.
Sorbosebakterium 2130.
Oxydierendes Pilzferment 2130.
Oxydierendes Ferment der Leber 2131.
Philothion 2132.

Gerinnungsenzyme.

Amylocoagulase 1152, 2134.
Lab 288, 339, 2110, 2136.

Antilab 288.
Chymosin 2133.
Chymosinogen 2133.
Arginase 2134, 2135.
Guanase 2135.
Adenase 2135.

Proteolytische Enzyme.

Hämase 334.
Proteolytisches Enzym 2139, 2140.
Pepsin 2135, 2136.
Trypsin 2122, 2138.
Trypsinogen 2137.
Pankreastrypsinogen 2137.
Erepsin 2136, 2137.
Papaïn 2140.
Proteasen 2140.
Glutinase 2137.
Amidasen 2140.
Tyrosinase 1509, 1571, 2129, 2140.

Stoffe des Tierkörpers.

Lecithin 107, 875, 894, 895.
Jodlecithin 895.
Bromlecithin 895.
Lecithinphosphorsäure 2150.
Epinephrin $C_9H_{13}NO_3$ 1571, 2162, 2164.
Suprarenin 1571, 2163.
Adrenalin 1571, 2162, 2163.
Epinephrinhydrat 2164.
Gallensäuren 1510, 2161.
Taurocholsäure 2161.
Glycocholsäure 2161.
Glycocholeïnsäure 2161.
Cerebronsäure $C_{25}H_{50}O_3$ 2164.
Pseudocerebrin 2164.
Cerebron 2164.
Sphingosin 2164.
Protagon 2164.

Abkürzungen in den Literaturangaben

zum

„Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie“.

Accad. dei Lincei Rend. bedeutet:	Atti della reale accademia dei Lincei Rendiconti. — Roma.
Amer. Chem. J. bedeutet:	American Chemical Journal; edited by Ira Remsen. — Baltimore (Selbstverlag).
Amer. Chem. Soc. J. „	The Journal of the American Chemical Society. William A. Noyes, Editor, Edward Hart, W. F. Hillebrand, J. H. Long, Wm. Mc Murtrie, Arthur A. Noyes, H. N. Stokes, H. P. Talbot, H. W. Wiley, committee on papers and publications. — Easton (PA. The Chemical Publishing Company).
Analyst „	The Analyst. — London.
Ann. Chem. „	Justus Liebigs Annalen der Chemie, herausgegeben von E. Erlenmeyer, R. Fittig, A. v. Baeyer, O. Wallach und J. Volhard. — Leipzig (C. F. Winter.)
Ann. chim. farm. „	Annali di chimica e di farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano (Dottor Francesco Vallardi).
Ann. chim. phys. „	Annales de chimie et de physique, par Berthelot, Mascart, Moissan. — Paris (Masson et Cie.).
Ann. Phys. „	Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge unter Mitwirkung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin und insbesondere von M. Planck herausgegeben von Paul Drude. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
Ann. Phys. Beibl. „	Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben von Paul Drude. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
Apoth.-Zeitg. „	Apotheker-Zeitung. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein; Redakteur W. Wobbe. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. Pharm. „	Archiv der Pharmazie, herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein unter Redaktion von E. Schmidt und H. Beckurts. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. ph. nat. „	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève (Georg et Cie., Basel).

Beitr. chem. Phys. u. Path. bedeutet: Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Herausgegeben von Franz Hofmeister. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

Belg. Acad. Bull. bedeutet: Bulletin de l'académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles (Hayez).

Ber. „ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).

Ber. Phys. Ges. „ Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Im Auftrage der Gesellschaft herausgegeben von Karl Scheel. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

Berg- u. Hüttenm. Zeitg. bedeutet: Berg- und Hüttenmännische Zeitung. Redaktion G. Köhler u. F. Kolbeck. — Leipzig (Arthur Felix).

Berl. Akad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der Königl. Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. — Berlin (Georg Reimer).

Boll. chim. farm. „ Bolletino di chimica e di farmacologia.

Bull. ass. Belg. chim. „ Bulletin de l'association Belge de chimistes.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procès-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc. Secrétaire de la redaction: Béhal. — Paris (Masson et Cie.).

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt. Redigiert von A. Hesse. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).

Chem. Ind. „ Die chemische Industrie. Zeitschrift, herausgegeben vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Redigiert von O. N. Witt. — Berlin.

Chem. News „ Chemical News and Journal of physical science. Edited by Wm. Crookes. — London (Edwin John Davey).

Chem. Soc. Ind. J. „ Journal of the society of chemical Industry. Edited by Watson Smith. — London (Eyre and Spottiswoode).

Chem. Soc. J. „ Journal of the chemical society. — London (Gurney and Jackson).

Chemikerzeit. „ Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Dr. G. Krause in Cöthen. — Cöthen, Anhalt (Selbstverlag).

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris (Gauthier-Villars).

Deutsche Chemikerzeit. bedeutet: Deutsche Chemiker-Zeitung und chemisch-technischer Centralanzeiger. Herausgegeben von Eugen Grosser. — Berlin (Eugen Grosser).

Dingl. pol. J. bedeutet: Dinglers polytechnisches Journal. Redigiert von M. Rudeloff. — Berlin (Richard Dietze).

Färberzeit. bedeutet: Färber-Zeitung. Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch. Herausgegeben von A. Lehne. — Berlin (Julius Springer).

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Rom (La direzione della gazzetta chimica, Via Panisperna 89).

JB. „ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp. Herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

J. chim. phys. (Guye) bedeutet: Journal de Chimie, Physique etc. Herausgegeben von Philippe-A. Guye. — Genève (Henry Kündig). Paris (Gauthier-Villars).

J. Frankl. Inst. bedeutet: The Journal of the Franklin Institute. Devoted to science and the Mechanic Arts. Edited by H. W. Jayne, chairman, Edwin S. Balch, Persifor Frazer, Louis E. Levy, Coleman Sellers, Wm. H. Wahl. — Philadelphia (Franklin Institute).

J. Pharm. Chim. „ Journal de Pharmacie et de Chimie. Redacteur Riche. — Paris (Octave Doin).

J. physic. Chem. „ The Journal of physical chemistry. Edited by Wilder D. Bancroft and Joseph E. Trevor. — Ithaca N. Y. Selbstverlag. Leipzig (Bernh. Liebisch).

J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie. Herausgegeben von Ernst v. Meyer. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

J. russ. phys.-chem. Ges. bedeutet: Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. — St. Petersburg.

Landw. Jahrb. bedeutet: Landwirtschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirtschaft und Archiv des königl. preußischen Landes-Ökonomie-Kollegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin (Paul Parey).

Landw. Vers.-Stat. „ Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft. Herausgegeben von O. Kellner. — Berlin (Paul Parey).

Lond. R. Soc. Proc. „ Proceedings of the Royal Society. Harrison and Sons. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).

Monatsh. Chem. „ Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. — Wien (Carl Gerolds Sohn).

Monit. scientif. „ Moniteur scientifique du Dr. Quesneville. Recueil Mensuel. — Paris.

Naturw. Rundsch. „ Naturwissenschaftliche Rundschau. Herausgegeben von W. Sklarek. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

St. Pétersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. — St. Petersburg.

Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. bedeutet: Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

Patentbl. bedeutet: Patentblatt und Auszüge aus den Patentschriften. Herausgegeben von dem Kaiserl. Patentamt. — Berlin (Carl Heymann).

Pharm. Centr.-H. „ Pharmazeutische Centralhalle.

Pharm. J. „ Pharmaceutical Journal. Published by the Pharmaceutical Society of Great-Britain. — London (William Inglis Richardson).

Pharm. Zeitg. „ Pharmazeutische Zeitung. Begründet von H. Müller. Herausgegeben von H. Böttger. — Berlin (Julius Springer).

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Lord Kelvin, George Francis Fitzgerald and William Francis. — London (Taylor and Francis).

Physik. Zeitschr. „ Physikalische Zeitschrift. Herausgegeben von E. Riecke u. H. Th. Simon. — Leipzig (S. Hirzel).

Rec. trav. chim. Pays-Bas bedeutet: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique par W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder etc. — Leiden (A. W. Sijthoff).

Rev. Chim. anal. appl. bedeutet: Revue de la Chimie analytique et appliquée.

Russ. Zeitschr. Pharm. bedeutet: Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland. Herausgegeben von der Pharmazeut. Gesellschaft zu St. Petersburg.

Sill. Am. J. bedeutet: The American Journal of Science. Established by Benjamin Silliman in 1818. Editor: Edward S. Dana. — New Haven, Connecticut (The Tuttle, Morehouse & Taylor Co.).

Stahl „ Stahl und Eisen. Düsseldorf (A. Bagel).

Staz. sperim. agrar. ital. bedeutet: Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratori di Chimica agraria del Regno. Diretto dal Dott. Gino Eugini. — Modena (Societa Tipografica).

Textil-Färb.-Zeitg. bedeutet: Textil- und Färberei-Zeitung. Herausgegeben von A. Buntrock und S. Tschierschky. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).

Wien. Akad. Ber. „ Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Abteilung IIa, Abteilung IIb. — Wien (Carl Gerolds Sohn).

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von H. u. W. Fresenius u. von E. Hintz. — Wiesbaden (C. W. Kreidel).

Zeitschr. angew. Chem. bedeutet: Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ des Vereins deutscher Chemiker. Herausgegeben von B. Rassow. — Berlin (Julius Springer).

Zeitschr. anorg. Chem. „ Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausgegeben von G. Tammann und R. Lorenz. — Hamburg und Leipzig (Leopold Voss).

Zeitschr. Elektrochem. „ Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Herausgegeben von der deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie unter Leitung von R. Abegg. — Halle a. S. (Wilhelm Knapp).

Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie bedeutet: Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie.

Zeitschr. f. wissensch. Photographie, -physik, -chemie bedeutet: Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Herausgegeben von E. Englisch und K. Schaum. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

Zeitschr. Krist. bedeutet: Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).

Zeitschr. Nahrungsm. „ Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Herausgegeben und geleitet von Dr. Hans Heger. — Wien (Moritz Perles). (Später: Österreichische Chemiker-Zeitung.)

Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. bedeutet: Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins.

Zeitschr. physik. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausgegeben von Wilh. Ostwald und J. H. van't Hoff. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).

Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. bedeutet: Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht.

Zeitschr. physiol. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physiologische Chemie; herausgegeben von A. Kossel. — Straßburg (Carl J. Trübner).

Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. bedeutet: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Herausgegeben von K. v. Buchka, A. Hilger und J. König. — Berlin (Julius Springer).

Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. bedeutet: Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches. Herausgegeben vom Vereins-Direktorium. Redakteur A. Herzfeld. — Berlin (Selbstverlag).

Verzeichnis der Abkürzungen.

A.	bedeutet	Alkohol.
Ä.	„	Äther.
äth.	„	ätherisch.
alkoh.	„	alkoholisch.
App.	„	Apparat.
atm.	„	Atmosphäre.
Bzl.	„	Benzol.
cal.	„	Calorie.
Chlf.	„	Chloroform.
D.	„	Dichte (Spez. Gew.).
$D.^{15}$	„	Spez. Gew. bei 15°.
$D.^{15}_{4}$	„	Spez. Gew. bei 15°, bezogen auf W. von 4°.
DD.	„	Dichten (spez. Gewichte).
D. C.	„	Dielektrizitätskonstante.
Dampfd.	„	Dampfdichte.
Darst.	„	Darstellung.
Dest.	„	Destillation.
EMK	„	Elektromotorische Kraft.
Einw.	„	Einwirkung.
Entw.	„	Entwickelung.
Fl.	„	Flüssigkeit.
Ggw.	„	Gegenwart.
Gew.	„	Gewicht.
K.	„	elektrische Dissoziationskonst. Gleichgewichtskonstante.
konz.	„	konzentriert.
Konz.	„	Konzentration.
korr.	„	korrigiert.
kryosk.	„	kryoskopisch.
l.	„	löslich.
ll.	„	leicht löslich.
Lsg.	„	Lösung.
mol.	„	molekular.
Mol.	„	Molekül (Molekel).
Mol	„	Gramm-Molekül.
Mol. Best.	„	Molekulargewichtsbestimmung.
n	„	normal (als Bezeichnung d. Konstitution oder des Gehaltes).

P. Ä.	bedeutet	Petroläther.
Proz.	„	Prozent.
%ig	„	prozentig.
Prom.	„	Promille.
‰ig	„	promillig.
Prod.	„	Produkt.
Rk.	„	Reaktion.
red.	„	reduziert.
Sdp.	„	Siedepunkt.
$Sdp._{760}$	„	Siedepunkt bei 760 mm Druck.
Smp.	„	Schmelzpunkt.
schm.	„	schmelzend, schmilzt.
sd.	„	siedend, siedet.
sll.	„	sehr leicht löslich.
spez.	„	spezifisch.
Tl.	„	Teil.
Tle.	„	Teile.
unl.	„	unlöslich.
Verb.	„	Verbindung.
verd.	„	verdünnt.
Vf.	„	Verfasser.
Vol.	„	Volumen.
W.	„	Wasser.
w.	„	warm.
wl.	„	wenig löslich.
wäss.	„	wässerig.
Zers.	„	Zersetzung.
zers.	„	zersetzend, zersetzt
Zus.	„	Zusammensetzung.
km	„	Kilometer
m	„	Meter.
cm	„	Centimeter.
mm	„	Millimeter.
cbm	„	Cubikmeter.
l	„	Liter.
ccm	„	Cubikcentimeter.
cmm	„	Cubikmillimeter.
qm	„	Quadratmeter.
qcm	„	Quadratcentimeter.
qmm	„	Quadratmillimeter.
kg	„	Kilogramm.
g	„	Gramm.
mg	„	Milligramm.

Verzeichnis

der

Herren Mitarbeiter am Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1904.

E. A.	bezeichnet	Privatdozent Dr. *E. Abel* in Wien.
A.	"	Dr. *F. Auerbach* in Berlin.
Ba.	"	Dr. *H. Barschall* in Berlin.
Bdl.	"	Prof. Dr. *G. Bodländer* † in Braunschweig.
B.	"	Dr. *P. Breull* in Essen a. d. Ruhr.
Bsch.	"	Dr. *A. Busch* in Braunschweig.
C.	"	Dr. *Collmann* † in Berlin.
H. D.	"	Privatdozent Dr. *H. Danneel* in Friedrichshagen bei Berlin.
Dz.	"	Privatdozent Dr. *H. Ditz* in Brünn.
Fa.	"	Dr. *W. Fahrion* in Höchst a. M.
Frw.	"	Dr. *R. Fritzweiler* in Berlin.
Fro.	"	Prof. Dr. *E. Fromm* in Freiburg i. B.
Fu.	"	Dr. *W. Fulda* in Griesheim a. M.
Gr.	"	Dr. *H. Grossmann* in Berlin.
Gthr.	"	Dr. *A. Günther* in Berlin.
O. H.	"	Prof. Dr. *O. Hecht* in Würzburg.
Hz.	"	Privatdozent Dr. *W. Herz* in Breslau.
W. H.	"	Privatdozent Dr. *W. Hinrichsen* in Berlin.
Ht.	"	Prof. Dr. *E. Hjelt* in Helsingfors.
Kp.	"	Geh. Reg.-Rat Dr. *W. Kerp* in Berlin.
Kb.	"	Prof. Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.
Kpl.	"	Privatdozent Dr. *J. Koppel* in Berlin.
Kw.	"	Reg.-Rat Dr. *A. Kuhlwein* in Groß-Lichterfelde bei Berlin.
Lw.	"	Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Ltm.	"	Prof. Dr. *A. Lottermoser* in Dresden.
L.	"	Dr. *R. Lucas* in Leipzig.

Ld.	bezeichnet	Hofrat Prof. Dr. *E. Ludwig* in Wien.
M.	"	Privatdozent Dr. *J. Meyer* in München.
Oett.	"	Dr. *K. Oettinger* in Wien.
Om.	"	Dr. *F. Ohlmer* in Sondershausen.
P.	"	Prof. Dr. *Th. Posner* in Greifswald.
H. R.	"	Dr. *H. Riesenfeld* in Berlin.
R.	"	Privatdozent Dr. *M. Roloff* in Hagen in W.
Rh.	"	Dr. *W. Roth* in Cöthen.
S.	"	Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *H. Salkowski* in Münster i. W.
E. S.	"	Dr. Ing. *E. Salm* in Aachen.
Smdt.	"	Reg.-Rat Dr. *H. Schmidt* in Berlin.
Schm.	"	Privatdozent Dr. *O. Schmidt* in Ludwigshafen a. Rh.
Si.	"	Dr. *A. Siemens* in Griesheim a. M.
Se.	"	Prof. Dr. *W. Sonne* in Darmstadt.
Stlm.	"	Dr. *G. Stalmann* in Düsseldorf.
Sd.	"	Prof. Dr. *W. Suida* in Wien.
Tl.	"	Dr. *W. Theel* in Spandau.
Tr.	"	Prof. Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	"	Dr. *A. Weltner* in Winkel (Rheingau).
Z.	"	*E. Zech* in Dresden-Plauen.



